

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE SUR LA TRANSITION DE PHASE  
FERROMAGNÉTIQUE/PARAMAGNÉTIQUE DE NANOAGRÉGATS DE  $MnP$

NICOLAS SCHMIDT  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE PHYSIQUE)  
SEPTEMBRE 2011

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

ÉTUDE SUR LA TRANSITION DE PHASE  
FERROMAGNÉTIQUE/PARAMAGNÉTIQUE DE NANOAGRÉGATS DE  $MnP$

présenté par: SCHMIDT, Nicolas

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. FRANCOEUR, Sébastien, Ph.D., président.

M. MÉNARD, David, Ph.D., membre et directeur de recherche.

M. MASUT, Rémo A., Ph.D., membre et codirecteur de recherche.

M. YELON, Arthur, Ph.D., membre.



## REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier mes codirecteurs David Ménard et Remo Masut pour m'avoir si bien dirigé pendant la dernière année. Faire cette maîtrise en si peu de temps n'était pas chose facile, c'est surtout grâce à eux et à leurs conseils et encouragements que j'ai pu y parvenir. Je me considère très chanceux d'avoir pu discuter avec eux et profiter de leur savoir. Un grand merci aux membres du jury: les professeurs Arthur Yelon et Sébastien Francoeur pour siéger le jour de la soutenance et pour avoir lu ce mémoire.

J'ai reçu une aide considérable de plusieurs personnes pour cette étude. Merci à Paul Boyer qui a passé une multitude d'heures avec moi lors de l'ablation laser. Son expertise et sa patience ont été nécessaires pour la fabrication de plusieurs échantillons. Merci à Jean-Philippe Massé, technicien au CM<sup>2</sup>, pour son apport à la caractérisation structurale et chimique. Je remercie aussi Marie-Hélène Bernier pour l'aide avec le SEM. Plusieurs professeurs m'ont conseillé dont Arthur Yelon, Patrick Desjardins et Michel Meunier que je remercie d'ailleurs pour m'avoir laissé faire usage de son laser femtoseconde. Je voudrais aussi remercier Sarah A. Majetich et son étudiant Ryan Booth de l'Université Carnegie Mellon pour m'avoir gracieusement fourni des monocristaux de MnP.

Je ne peux passer sous silence l'apport de mes collègues et ex-collègues du laboratoire de magnétisme de l'École Polytechnique de Montréal: Dany Chagnon, Christian Lacroix, Louis-Philippe Carignan, Nima Nateghi, Gabriel Monette, Elyse Adam, Vincent Boucher et Salah Hadj-Messaoud. Un merci particulier à Nima pour tout son temps passé à fabriquer la base de tous mes nouveaux échantillons, ce fut fort apprécié. Je dois remercier spécialement Christian à qui je dois énormément pour m'avoir initié au monde des études supérieures lors de mon stage et avec lequel j'ai eu maintes discussions sur le magnétisme, plus particulièrement sur les échantillons pour cette étude. J'ai arrêté depuis longtemps de compter le nombre de fois que j'ai lu et relu sa thèse de doctorat. Un immense merci à Samuel Lambert-Milot pour son aide précieuse sur plusieurs concepts de cristallographie. Les quelques mois passés à côté de son bureau ont été plus qu'enrichissants.

Merci à tous mes amis et collègues que j'ai côtoyé pendant ma maîtrise: Jean-Michel Chouinard, Patrick Lavoie, Paul Blondé, Alexandre Aubin, Alexis Ragusich, Alexandre Robitaille, Vincent Latendresse, Victor Lambin Iezzi et tous les autres avec qui j'ai eu grand plaisir... surtout avec ceux de la Cafédération sans laquelle je n'aurais pas été aussi efficace! Je voudrais aussi remercier mes amis qui m'ont aidé à traverser mon baccalauréat: Antoine Bolduc, Mathieu Massicotte, Ilka McSween-Cadieux, Alexandre Horth et Martin Vallières. Ces années n'auraient pas été aussi plaisantes sans la présence de ma grande amie et colocataire

Joannie Desroches. Je voudrais aussi mentionner mes amis de toujours: Laurent Dubreuil, Pierre-Marc Gauthier et Bruno Trudel qui pensent probablement encore que mon projet de maîtrise consiste à coller des aimants sur un frigo.

Ce mémoire n'aurait pas pu voir le jour sans l'apport moral de mes parents et de mes deux petits frères qui m'ont toujours poussé à ne jamais abandonner. Un immense merci à ma copine Ariane Pinsonnault qui a su m'encourager et me motiver tout au long de la rédaction.

Je termine ces remerciements en mentionnant le support financier reçu par David Ménard, Remo A. Masut, la fondation de l'École Polytechnique de Montréal et le Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT).

## RÉSUMÉ

La transition de phase entre les états ferromagnétique et paramagnétique de structures composées de nanoagrégats de MnP est ici étudiée. Il a été démontré auparavant que des épicroûtes de nanoagrégats magnétiques de MnP imbriqués dans une matrice semiconductrice de GaP (GaP:MnP) possèdent une aimantation rémanente au-delà de la température de Curie  $T_C$  de 291 K du MnP massif. La provenance de cet écart, résultant en un décalage dans la courbe d'aimantation spontanée vers des températures plus élevées, n'est pas tout à fait connue. Plusieurs échantillons ont été fabriqués afin d'analyser qualitativement l'effet des contraintes induites par la matrice de GaP et de la réduction de la taille des nanoagrégats sur cette transition de phase ferromagnétique/paramagnétique: 1) GaP:MnP crus à 600, 650 et 700 °C sur des substrats de GaP(001), 2) couches minces de MnP polycristallines déposées sur des substrats de GaP(001) à 550, 600, 650 et 700 °C, 3) couche mince de MnP polycristalline déposée sur du verre à 600 °C, 4) nanoagrégats de MnP créés par ablation laser encastres dans une matrice de polystyrène (Ps:MnP) et 5) monocristal de MnP massif emprunté de chercheurs de l'Université Carnegie Mellon. Le MnP massif sert d'étalon lors de la détermination des températures de Curie. Les Ps:MnP ont été fabriqués par l'ablation par laser femtoseconde avec des puissances de 100, 160, 175 et 200 mW de couches minces de MnP déposées sur verre ainsi qu'avec une puissance de 200 mW sur un monocristal, créant différentes distributions de taille et de forme des nanoagrégats. La géométrie, la composition et la structure cristalline de ces nouveaux types de matériau ont été vérifiées par XRD, SEM, TEM et EDS.

Les températures de Curie de ces échantillons ont été déduites par cinq méthodes expérimentales. La première, probablement la plus usuelle et la plus citée de toutes, est la méthode du point d'inflexion. Un champ magnétique est appliqué et la température est graduellement variée.  $T_C$  est établie comme étant la température où un point d'inflexion est présent dans la courbe d'aimantation résultante. La deuxième est la méthode de Smith qui détermine l'aimantation spontanée par des courbes d'aimantation isothermiques selon l'axe facile d'un échantillon. L'aimantation spontanée est alors le point où la courbe quitte la droite initiale de désaimantation causée par le mouvement des parois de domaine. L'aimantation spontanée en fonction de la température est ensuite utilisée pour trouver la transition de phase puisqu'elle atteint théoriquement une valeur nulle de manière abrupte à  $T_C$ . La méthode d'Arrott se sert de la partie linéaire des aimantations élevées au cube en fonction du champ appliqué pour plusieurs températures afin de déterminer  $T_C$ . L'isotherme dont l'extrapolation des points suivant une droite passe par l'origine est la température de Curie. Quatrièmement, l'aiman-

tation spontanée dite apparente des échantillons constitués de monodomains magnétiques peut être calculée à partir de leur aimantation rémanente. Finalement, l'effet magnétocalorique des échantillons, dont un extremum local est attendu pour une transition de phase, peut être utilisée puisque l'extremum se situe à la température de Curie.

Les résultats de l'aimantation spontanée apparente indiquent une transition de phase plutôt graduelle qu'abrupte pour les échantillons nanostructurés. Ceci peut aussi être remarqué par les valeurs plus faibles de la grandeur du changement d'entropie par effet magnétocalorique comparativement à celle du MnP massif. Les échantillons à base de GaP ont des températures de Curie légèrement plus élevées que pour le massif (moins de 5 %). De plus, la courbe d'aimantation spontanée effective est décalée vers les températures plus hautes. Au contraire, une légère diminution de  $T_C$  est remarquée pour les Ps:MnP et pour les couches minces de MnP sur substrat de verre (moins de 3 K). Dans le cas raisonnable où le MnP dans les Ps:MnP et dans la couche mince déposée sur du verre est moins contraint que pour les autres échantillons, les contraintes entraîneraient une hausse de la température de Curie. La diminution des contraintes n'a cependant pas pu être confirmée lors de cette étude. L'impact de la réduction de la taille à une échelle nanoscopique semble être de réduire  $T_C$ , mais des distributions de taille plus étroites seraient nécessaires pour comprendre le phénomène.

## ABSTRACT

The phase transition between the ferromagnetic and paramagnetic states, occurring at the Curie temperature  $T_C$ , of samples composed of MnP nanoaggregates has been studied. It has been shown previously that MnP magnetic nanoaggregates embedded in GaP semiconductive epilayers (GaP:MnP) present a remanent magnetization above the Curie temperature of bulk MnP, generally accepted as 291 K. The reason for this increase, resulting in a shift toward higher temperatures in the spontaneous magnetization curve, is however not well understood. A range of samples presenting a certain distribution of strain induced by the matrix and of size of the aggregates were produced for the study of these effects on  $T_C$ : 1) GaP:MnP grown at 600, 650 and 700 °C, 2) polycrystalline MnP thin layers deposited at 550, 600, 650 and 700 °C on GaP(001) substrates, 3) a polycrystalline MnP thin layer grown at 600 °C on glass, 4) laser ablated MnP nanoaggregates in a polystyrene matrix (Ps:MnP) and 5) monocrystalline bulk MnP kindly lent by researchers at Carnegie Mellon University. The bulk MnP was used as a reference during the Curie temperature determination. Ps:MnP was produced by femtosecond laser ablations with powers of 100, 160, 175 and 200 mW from MnP films grown on glass, and at 200 mW from bulk MnP, resulting in different size and form distributions. The geometry, composition, crystalline structure and aggregate size distribution of these novel materials were analyzed by XRD, SEM, TEM and EDS.

The Curie temperatures of the samples were obtained from the systematic application of five different experimental methods. The first, probably the simplest and most quoted in the research literature, is based on the inflection point in the curve of the magnetization in an applied field *vs* temperature occurring approximately at  $T_C$ . The second is Smith's method which determines the spontaneous magnetization from isothermal magnetization curves with the magnetic field applied in the easy axis direction. The spontaneous magnetization is then defined by the point where the curve branches off the initial linear demagnetization slope caused by the movement of the domains walls. The curve of the spontaneous magnetization as a function of the sample temperature, theoretically falling abruptly at  $T_C$  for bulk materials, is then used to find the phase transition. The third, Arrott's method, is based on an expansion of the magnetization as a function of the internal field in the vicinity of  $T_C$ . The predicted linear relationship between the third power of the magnetization as a function of the field will pass through the origin for the isotherm corresponding to  $T_C$ . The fourth one is based on the easy axis fallback remanence method, a new way to determine the effective spontaneous magnetization of monodomain samples. The last uses from the magnetocaloric effect, in which a local extremum of entropy change at the transition temperature is expected for a

phase transition. The location of this extremum gives us another approach to the evaluation of the Curie temperature.

The results obtained for the effective spontaneous magnetization show that the phase transition is rather more gradual than abrupt for all nanostructured samples. This gradual approach can also be shown by the smaller values of the maximum entropy change compared to that of bulk. This reduces the precision of the Curie temperature determination by usual methods. GaP based samples present a slight increase in temperature (less than 5 %) for the phase transition compared to the bulk. Moreover, there is a noticeable shift toward higher temperatures for the behavior of the effective spontaneous magnetization. In contrast, Ps:MnP and the MnP thin layer grown on glass at 600 °C show a small decrease (less than 3 K) for the Curie temperature. In the assumption that non-GaP based samples are less constrained compared to their equivalents, we can tentatively conclude that strain is the cause of an increase of the Curie temperature in GaP:MnP and MnP thin layers grown on GaP substrates. However, the evaluation of the strain has not been completed in this study. The impact of nano scale sizes on the transition temperature in the absence of presumed strain would seem to indicate a slight decrease of the transition temperature, but further work to narrow the distribution of particle size still needs to be done, if we are to understand the cause of this decrease.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS . . . . .	iii
RÉSUMÉ . . . . .	v
ABSTRACT . . . . .	vii
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	ix
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	xii
LISTE DES FIGURES . . . . .	xiii
LISTE DES ANNEXES . . . . .	xvi
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS . . . . .	xvii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	
PRÉSENTATION DE L'ÉTUDE ET ORGANISATION DU MÉMOIRE . . . . .	1
1.1 Revue de littérature et état de la question . . . . .	2
1.1.1 MnP massif . . . . .	2
1.1.2 Nanoagrégats de MnP imbriqués dans une épiscouche de GaP . . . . .	4
1.1.3 Couche mince de MnP sur substrat de GaP . . . . .	8
1.2 Hypothèse . . . . .	9
1.3 Objectifs et méthodologie . . . . .	10
1.3.1 Couche mince de MnP sur substrat de verre . . . . .	10
1.3.2 Nanoagrégats de MnP encastrés dans un substrat de polystyrène . . . . .	11
1.4 Organisation du mémoire . . . . .	11
CHAPITRE 2 FABRICATION ET CARACTÉRISATIONS STRUCTURALE ET CHI-	
MIQUE DES ÉCHANTILLONS . . . . .	12
2.1 Fabrication des nanoagrégats de MnP encastrés dans une matrice de polystyrène	12
2.1.1 Dépôt d'une couche mince de MnP sur du verre . . . . .	13
2.1.2 Ablation par laser femtoseconde en solution d'acétone de la couche mince	13
2.1.3 Inclusion des nanoagrégats de MnP dans une matrice de polystyrène . .	15
2.2 Caractérisations structurale et chimique des structures de MnP . . . . .	16

2.2.1	Caractérisation des distributions de la taille et de la forme . . . . .	16
2.2.2	Caractérisation chimique . . . . .	25
2.3	Résumé . . . . .	30
CHAPITRE 3 ÉTUDE MAGNÉTOMÉTRIQUE DE LA TRANSITION DE PHASE		
	FERROMAGNÉTIQUE/PARAMAGNÉTIQUE . . . . .	33
3.1	Définitions préliminaires . . . . .	33
3.2	Procédure expérimentale . . . . .	42
3.2.1	Fonctionnement du magnétomètre . . . . .	42
3.2.2	Calibration de l'appareil . . . . .	44
3.2.3	Préparation de l'échantillon pour la mesure . . . . .	44
3.2.4	Traitement préliminaire des données d'aimantation brutes . . . . .	45
3.3	Méthodes de détermination de la température de Curie . . . . .	47
3.3.1	Méthode du point d'inflexion . . . . .	47
3.3.2	Méthode de Smith . . . . .	50
3.3.3	Méthode d'Arrott . . . . .	52
3.3.4	Méthode de l'aimantation spontanée apparente . . . . .	56
3.3.5	Méthode de l'effet magnétocalorique . . . . .	58
3.4	Discussion et conclusion . . . . .	60
CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION . . . . .		
4.1	Température de Curie des échantillons . . . . .	62
4.1.1	MnP massif . . . . .	62
4.1.2	Nanoagrégats de MnP imbriqués dans une matrice de GaP . . . . .	64
4.1.3	Nanoagrégats de MnP encastrés dans une matrice de polystyrène . . . . .	68
4.1.4	Couche mince de MnP sur substrat de GaP . . . . .	71
4.1.5	Couche mince de MnP sur substrat de verre . . . . .	74
4.2	Discussion . . . . .	74
4.2.1	Comportement à l'approche à la transition de phase . . . . .	75
4.2.2	Effet de la taille . . . . .	82
4.2.3	Effet des contraintes . . . . .	83
4.2.4	Note sur l'effet magnétocalorique . . . . .	85
CHAPITRE 5 CONCLUSION . . . . .		
5.1	Synthèse des résultats . . . . .	87
5.2	Travaux futurs . . . . .	89



RÉFÉRENCES . . . . .	90
ANNEXES . . . . .	93

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Taille et fraction volumique des nanoagrégats du GaP:MnP selon la température de croissance. . . . .	7
Tableau 2.1	Moyenne du diamètre effectif, écart-type et sphéricité des échantillons de type GaP:MnP et Ps:MnP . . . . .	25
Tableau 2.2	Correspondance entre les plans du MnP et les anneaux de diffraction au TEM du Ps:MnP-100mW . . . . .	29
Tableau 2.3	Description et nomenclature de tous les échantillons présents dans cette étude . . . . .	32
Tableau 3.1	Polynômes de correction pour les substrats . . . . .	46
Tableau 4.1	Température de Curie mesurée par les différentes méthodes pour le MnP massif . . . . .	63
Tableau 4.2	Température de Curie mesurée par différentes méthodes pour les échantillons de nanoagrégats de MnP dans une matrice de GaP d'environ 1 $\mu\text{m}$ . . . . .	67
Tableau 4.3	Température de Curie mesurée par différentes méthodes pour les échantillons de nanoagrégats de MnP encastrés dans une matrice de polystyrène . . . . .	71
Tableau 4.4	Température de Curie mesurée par différentes méthodes pour les échantillons de couche mince de MnP sur substrat de GaP . . . . .	71
Tableau 4.5	Température de Curie mesurée par différentes méthodes pour la couche mince de MnP sur substrat de verre . . . . .	74
Tableau 4.6	Température de Curie mesurée par différentes méthodes pour tous les échantillons . . . . .	77
Tableau 4.7	Valeur absolue maximale de la différence d'entropie magnétique pour un champ appliqué maximal de 0.5 T . . . . .	86

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Schéma d'une maille de MnP . . . . .	2
Figure 1.2	Transition de phase du MnP selon la température et les champs magnétiques appliqués . . . . .	3
Figure 1.3	Aimantation spontanée du MnP selon sa température . . . . .	4
Figure 1.4	Détermination de la variation de $T_C$ avec les contraintes mécaniques appliquées pour le MnP massif . . . . .	5
Figure 1.5	Changement d'entropie pour différents champs appliqués . . . . .	5
Figure 1.6	Image TEM en champ clair d'un échantillon de GaP:MnP cru à 650 °C sur du GaP(001) . . . . .	6
Figure 1.7	Dépendance en température de l'aimantation spontanée du MnP massif et du GaP:MnP cru à 650 °C . . . . .	7
Figure 1.8	Dépendance en température de l'aimantation $M$ du GaP:MnP cru à 650 °C pour trois expériences différentes . . . . .	8
Figure 1.9	Image TEM en champ clair d'une couche mince de MnP crue à 650 °C sur du GaP(001) . . . . .	9
Figure 2.1	Schéma du processus de dépôt et d'ablation d'une couche mince de MnP sur du verre . . . . .	14
Figure 2.2	Schéma du processus d'évaporation . . . . .	17
Figure 2.3	Images SEM du MnP provenant d'une couche mince de MnP déposée sur verre puis transférée pour observation sur un morceau de silicium à différents grossissements . . . . .	19
Figure 2.4	Images TEM du résultat de l'ablation d'une couche mince de MnP sur verre avec une puissance de 200 mW . . . . .	21
Figure 2.5	Images TEM des nanoagrégats résultant de l'ablation des couches minces de MnP déposées sur verre et du MnP massif pour les différentes puissances . . . . .	22
Figure 2.6	Distribution du diamètre effectif des nanoagrégats résultant de l'ablation des couches minces de MnP déposées sur verre pour une puissance laser de 175mW calculée avec les images TEM . . . . .	24
Figure 2.7	Spectre XRD d'une couche mince de MnP crue sur du verre à 600 °C .	27

Figure 2.8	Cliché de diffraction au TEM des nanoagrégats résultant de l'ablation des couches minces de MnP déposées sur verre pour une puissance laser de 100mW avec les distances interplanaires correspondant aux cercles les plus apparents . . . . .	28
Figure 2.9	Spectre EDS d'une couche mince de MnP sur du verre ablatée avec une puissance de 200 mW . . . . .	30
Figure 2.10	Résumé des méthodes de fabrication et de caractérisation . . . . .	31
Figure 3.1	Diagramme illustrant la norme de l'aimantation en fonction de la température pour un matériau ferromagnétique typique . . . . .	34
Figure 3.2	Comportement théorique selon le modèle du champ moyen d'un matériau ferromagnétique près de la température de Curie . . . . .	36
Figure 3.3	Courbe d'hystérésis typique pour une température $T < T_C$ . . . . .	37
Figure 3.4	Schéma du processus d'aimantation d'un échantillon ferromagnétique multidomaine . . . . .	38
Figure 3.5	Schéma d'une courbe d'aimantation typique d'un échantillon ferromagnétique multidomaine . . . . .	39
Figure 3.6	Comportement réel d'un matériau ferromagnétique près de la température de Curie . . . . .	42
Figure 3.7	Schéma du VSM . . . . .	43
Figure 3.8	Étapes du traitement des données d'une courbe d'hystérésis à 180 K d'une couche mince de MnP sur du verre avec le VSM . . . . .	47
Figure 3.9	Méthode du point d'inflexion pour le MnP massif . . . . .	49
Figure 3.10	Schéma de la méthode pour le critère de Smith . . . . .	51
Figure 3.11	Aimantation au cube selon le champ appliqué pour des températures près de $T_C$ . . . . .	53
Figure 3.12	Courbes d'Arrott pour l'échantillon GaP:MnP-650°C avec le champ magnétique appliqué selon la direction [110] du substrat . . . . .	55
Figure 3.13	Explication de la proportion $M_r/M_s$ pour un système de monodomains indépendants orientés aléatoirement dans une matrice amorphe . . . . .	57
Figure 3.14	Changement d'entropie en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués sur l'échantillon Ps:MnP-100mW . . . . .	60
Figure 4.1	Détermination de la température de Curie du MnP massif . . . . .	64
Figure 4.2	Dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente $M'_s$ des nanoagrégats des échantillons GaP:MnP-600°C, GaP:MnP-650°C et GaP:MnP-700°C et de l'aimantation spontanée du MnP massif . . . . .	66
Figure 4.3	Détermination de la température de Curie du GaP:MnP-650°C . . . . .	67

Figure 4.4	Dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente $M'_s$ des nanoagrégats des échantillons Ps:MnP pour des puissances d'ablation de 100, 160, 175 et 200 mW et de l'aimantation spontanée du MnP massif . . . . .	69
Figure 4.5	Détermination de la température de Curie du Ps:MnP-175mW . . . . .	70
Figure 4.6	Dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente $M'_s$ des nanoagrégats des échantillons CM MnP sur GaP crus à 550, 600, 650 et 700 °C et de l'aimantation spontanée du MnP massif . . . . .	72
Figure 4.7	Détermination de la température de Curie de trois couches minces de MnP déposées sur substrat de GaP . . . . .	73
Figure 4.8	Dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente $M'_s$ de la couche mince de MnP sur verre et de l'aimantation spontanée du MnP massif . . . . .	75
Figure 4.9	Détermination de la température de Curie de la couche mince de MnP déposée sur du verre . . . . .	76
Figure 4.10	Comparaison des aimantations spontanées apparentes en fonction de la température pour les échantillons de type GaP:MnP et Ps:MnP . . .	78
Figure 4.11	Comparaison des aimantations spontanées apparentes en fonction de la température pour les couches minces de MnP déposées sur du verre et sur du GaP . . . . .	79
Figure 4.12	Aimantation spontanée apparente et courbe d'aimantation à 300 K du Ps:MnP-175mW . . . . .	80
Figure 4.13	Aimantation spontanée apparente normalisée en fonction de la température pour les échantillons de type GaP:MnP et Ps:MnP . . . . .	81
Figure 4.14	Aimantation spontanée apparente normalisée en fonction de la température pour les couches minces de MnP déposées sur du verre et sur du GaP . . . . .	82

**LISTE DES ANNEXES**

Annexe A	Justification de la méthode du point d'inflexion . . . . .	93
----------	--	----

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

### Symboles usuels

$B_0$	Champ magnétique appliqué
$B_c$	Champ coercitif
$B_J$	Fonction de Brillouin
$d_{sph}$	Diamètre effectif d'un nanoagrégat le considérant sphérique
$g_J$	Facteur de Landé
$\hat{h}$	Direction du champ magnétique appliqué
$H$	Champ magnétique
$H_0$	Champ magnétique appliqué
$H_1$	Champ magnétique pour supprimer les parois de domaine
$H_{sat}$	Champ magnétique appliqué alignant l'aimantation dans sa direction
$J$	Moment cinétique quantique
$k_B$	Constante de Boltzmann
$K_i$	Constante d'anisotropie associée à l'axe $i$ où $i=1$ ou $2$
$l_g$	Grandeur du grand axe d'un nanoagrégat
$l_p$	Grandeur du petit axe d'un nanoagrégat
$M$	Aimantation
$M_{exp}$	Aimantation mesurée expérimentalement
$M_r$	Aimantation rémanente
$M_s$	Aimantation spontanée
$M_0$	Aimantation spontanée à 0 K
$M'_s$	Aimantation spontanée apparente
$N$	Facteur de désaimantation
$S_M$	Entropie magnétique
$T$	Température
$T_C$	Température de Curie
$T_{ref}$	Température de référence
$V$	Volume
$V_{fm}$	Volume du matériel ferromagnétique dans un échantillon
$V_{sph}$	Volume effectif d'un nanoagrégat le considérant sphérique
$V_{tot}$	Volume total d'un échantillon

## Caractères grecques

$\beta$	Exposant critique décrivant le comportement de l'aimantation
$\Delta S_M$	Changement d'entropie magnétique
$\gamma$	Exposant critique décrivant le comportement de la susceptibilité
$\lambda$	Constante du champ moléculaire de Weiss
$\theta_f$	Température de Curie ferromagnétique
$\theta_p$	Température de Curie paramagnétique
$\mu_0$	Perméabilité du vide
$\mu_B$	Magnéton de Bohr
$\chi$	Susceptibilité magnétique
$\chi_{dw}$	Susceptibilité magnétique lors du déplacement des parois de domaine
$\chi_{exp}$	Susceptibilité magnétique mesurée expérimentalement
$\chi_{ind}$	Susceptibilité magnétique lors de l'induction
$\chi_{rot}$	Susceptibilité magnétique lors de la rotation de l'aimantation

## Abréviations

EDS	Analyse de dispersion en énergie ( <i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i> )
FMR	Résonance ferromagnétique ( <i>FerroMagnetic Resonance</i> )
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MOCVD	Dépôt chimique en phase vapeur ( <i>Metal-Organic Chemical Vapor Deposition</i> )
MOVPE	Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques ( <i>Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy</i> )
SEM	Microscopie électronique à balayage ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
TEM	Microscopie en transmission électronique ( <i>Transmission Electronic Microscopy</i> )
VSM	Magnétomètre à échantillon vibrant ( <i>Vibrating Sample Magnetometer</i> )
XRD	Diffraction des rayons-X ( <i>X-Ray Diffraction</i> )



## CHAPITRE 1

### INTRODUCTION

#### PRÉSENTATION DE L'ÉTUDE ET ORGANISATION DU MÉMOIRE

Les couches minces, produites par dépôt épitaxial, de nanoagrégats magnétiques de phosphure de manganèse (MnP) imbriqués dans une matrice semiconductrice de phosphure de gallium (GaP) sont des matériaux novateurs qui ont été l'objet de plusieurs études dont deux par des candidats au doctorat de l'École Polytechnique de Montréal (Lacroix, 2010; Lambert-Milot, 2011). L'intérêt pour celles-ci provient plus particulièrement de leurs propriétés à la fois magnétique et semiconductrice qui en font des matériaux multifonctionnels pour les applications dans les domaines de la spintronique, des mémoires magnétiques ou bien de l'optoélectronique.

Des échantillons similaires ont été produits auparavant, soit des nanoparticules de MnAs dans une matrice de GaAs (De Boeck, 1996). Cela a ouvert la voie pour les composés de nanoagrégats magnétiques dans une matrice semiconductrice, nommés dans cette étude sous la forme (matrice:nanoagrégats). Le fait que le composant magnétique soit imbriqué de manière cohérente dans la matrice entraîne plusieurs propriétés distinctes comme des orientations cristallines préférentielles qui donnent lieu à une anisotropie magnétique. De plus, le GaAs:MnAs présente une température de transition ferromagnétique à paramagnétique plus élevée que pour le matériau massif. Plusieurs groupes supposent que cela est dû aux contraintes que subissent les nanoagrégats par la matrice (Adriano *et al.*, 2006; Iikawa *et al.*, 2004, 2005; Novák *et al.*, 2008; Xu *et al.*, 2011). Une augmentation similaire de la température de Curie  $T_C$  a été remarquée dans le cas de la structure de GaP:MnP (Lacroix, 2010).

La présente étude part donc de la supposition que ce sont ces contraintes qui causent cette hausse non-négligeable de la température de transition de ferromagnétique à paramagnétique du GaP:MnP. Il est à noter que cela a déjà été le sujet d'investigation d'études sur le MnP massif par le passé (Iwata, 1969). De plus, il est possible que la faible taille des nanoparticules modifie aussi la température de cette transition (Moreno *et al.*, 2010). Le but de ce travail sera donc d'apporter une première contribution à l'étude à plus long terme de l'impact de ces deux paramètres sur la température de Curie pour des structures nanoscopiques composées de MnP.

Dans ce premier chapitre, les structures à base de phosphure de manganèse (MnP) sont d'abord présentées. Ensuite, la problématique est décrite ainsi que la méthodologie pour la résoudre. Finalement, l'organisation générale du mémoire est développée.

## 1.1 Revue de littérature et état de la question

Plusieurs groupes de recherche se sont déjà penchés sur les propriétés magnétiques des composés de MnP. Une des premières études magnétiques extensives sur le MnP massif monocristallin fut celle de Huber en 1956 (Huber, 1956). Celle-ci servira de référence pour les propriétés du MnP. L'étude plus récente d'une épiscouche de GaAs semiconductrice contenant des nanoagrégats de MnAs magnétiques a stimulée d'autres recherches sur les pnictures de manganèse associés à des semiconducteurs de type III-V. En particulier, Christian Lacroix et Samuel Lambert-Milot de l'École Polytechnique de Montréal ont étudié des épiscouches de GaP semiconductrices contenant des nanoagrégats de MnP magnétiques déposées sur des substrats de GaP, nommée ici GaP:MnP (Lacroix, 2010; Lambert-Milot, 2011). Durant ces études, ils se sont aussi intéressé à une couche mince de nanoagrégats de MnP sur une matrice de GaP. Les prochaines sous-sections ont pour but de présenter les résultats principaux pouvant être retirés de ces études. Il est à noter que le GaP:MnP continue d'être étudié et que plusieurs modifications structurales sont tentées par Nima Nateghi, un autre candidat au doctorat de la même université.

### 1.1.1 MnP massif

À la base de ce mémoire se retrouve le composé appelé phosphure de manganèse. Il convient d'énumérer ses propriétés magnétiques afin de pouvoir ultimement les comparer avec les résultats obtenus lors de l'étude. La majorité d'entre elles sont présentées dans la référence (Huber et Ridgley, 1964).

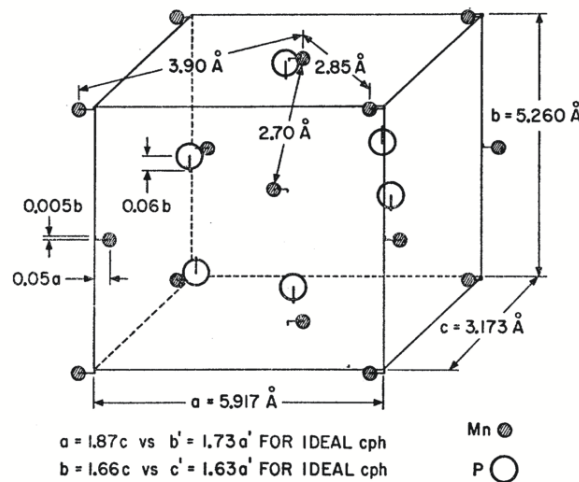


Figure 1.1 Schéma d'une maille de MnP. Image tirée de la ref. (Huber et Ridgley, 1964).

La figure 1.1 illustre une cellule cristalline du phosphure de manganèse. Il s'agit d'une maille dite orthorhombique dont les axes sont nommés  $a$ ,  $b$  et  $c$ . Toujours selon Huber et Ridgley,  $a$  est un axe magnétique difficile,  $b$  est intermédiaire et  $c$  est facile. Cette structure présente une très forte anisotropie magnétocristalline dont les constantes à 77 K sont  $K_1$  (axe  $a$ ) =  $13.5 \times 10^5$  J/m<sup>3</sup> et  $K_2$  (axe  $b$ ) =  $4.1 \times 10^5$  J/m<sup>3</sup>. Évidemment, ces valeurs tendent à être nulles en augmentant la température jusqu'à  $T_C$ . Celle-ci a été déterminée comme étant de 291 K tandis que l'aimantation spontanée  $M_s$  extrapolée pour  $T = 0$  K est de 477 kA/m, ce qui correspond à  $1.29 \mu_B$  par maille élémentaire.

Le phosphure de manganèse possède de nombreuses transitions de phase magnétiques tel qu'illustrées par la figure 1.2. Selon les conditions de champ appliqué et de température, l'ordre magnétique peut être sous forme de fan, de cône, de vis, ferromagnétique ou paramagnétique. Ces phases dépendent de la direction du champ appliqué selon les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$ . Il existe même une phase découverte récemment et encore peu étudiée vers 280 K (Becerra, 2000).

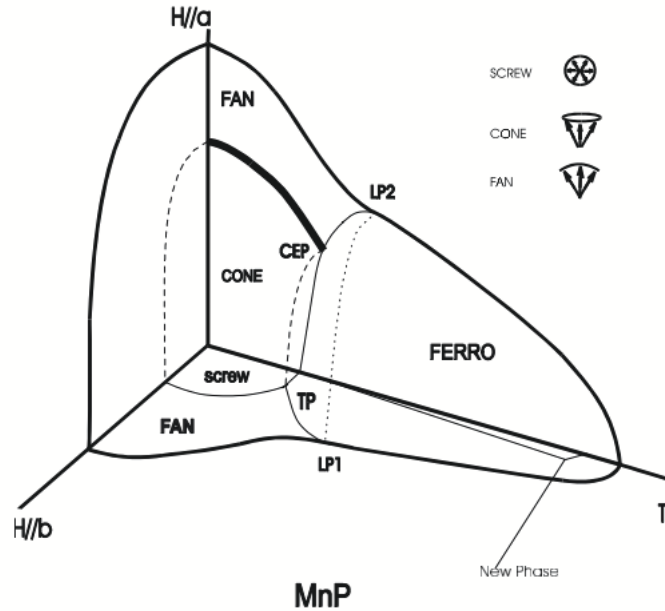


Figure 1.2 Transition de phase du MnP selon la température et les champs magnétiques appliqués. Image tirée de la ref. (Becerra, 2000).

Une des propriétés les plus importantes du MnP dans le cadre de ce mémoire est le comportement de l'aimantation spontanée  $M_s$  en fonction de la température. Elle commence à 477 kA/m selon une extrapolation pour une température nulle et tombe à zéro en atteignant la température de Curie  $T_C = 291$  K. La figure 1.3 présente les données collectées dans la référence (Huber et Ridgley, 1964).

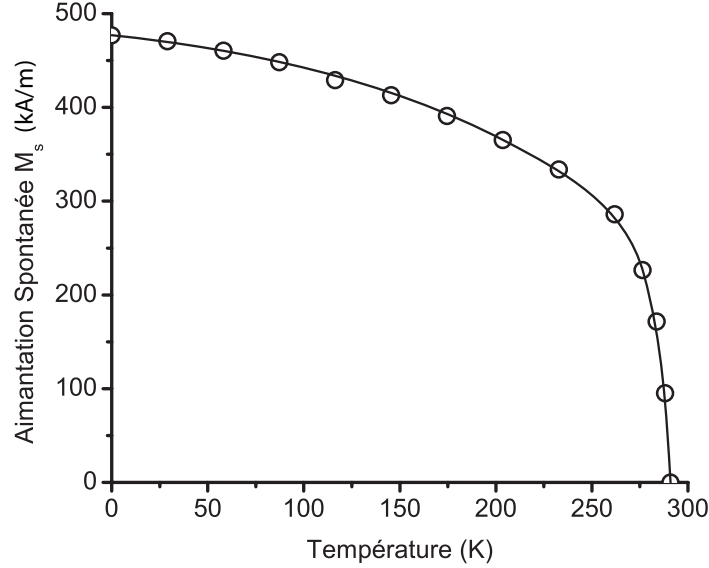


Figure 1.3 Aimantation spontanée du MnP selon sa température. Données tirées de la ref. (Huber et Ridgley, 1964).

Le comportement du MnP massif sous contrainte mécanique a été étudié auparavant par Iwata (Iwata, 1969). Celui-ci a observé une baisse de la température de Curie en fonction de la pression isostatique appliquée sur un monocristal à raison de  $-1.5$  K/kbar. Ses résultats sont présentés sur la figure 1.4 dont le graphique de gauche est une mesure de la résistance électrique en fonction de la température pour deux pressions différentes. Le graphique de droite présente  $T_C$ , déterminée par une discontinuité dans la courbe de la résistance, pour plusieurs contraintes appliquées permettant de déterminer la valeur de  $dT_C/dp$ .

Une dernière caractéristique du phosphore de manganèse à souligner est son comportement magnétocalorique. Celui-ci a été mesuré par Booth *et al.* dans la ref. (Booth et Majetich, 2009) et est présenté à la figure 1.5. La différence d'entropie est représentative de l'effet magnétocalorique. Plus elle est élevée, plus l'effet est grand. Elle devrait normalement atteindre un maximum local lors d'une transition de phase, comme il est possible de voir sur la figure pour  $290 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ . Plus de détails sur l'effet magnétocalorique sont fournis à la section 3.3.5.

### 1.1.2 Nanoagrégats de MnP imbriqués dans une épicoche de GaP

Pendant leurs études doctorales, Christian Lacroix et Samuel Lambert-Milot ont tous deux travaillé sur des nanoagrégats magnétiques de MnP imbriqués dans une épicoche semiconductrice de GaP (GaP:MnP) (Lacroix, 2010; Lambert-Milot, 2011). Cette épicoche est déposée par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE) sur une gaufre de

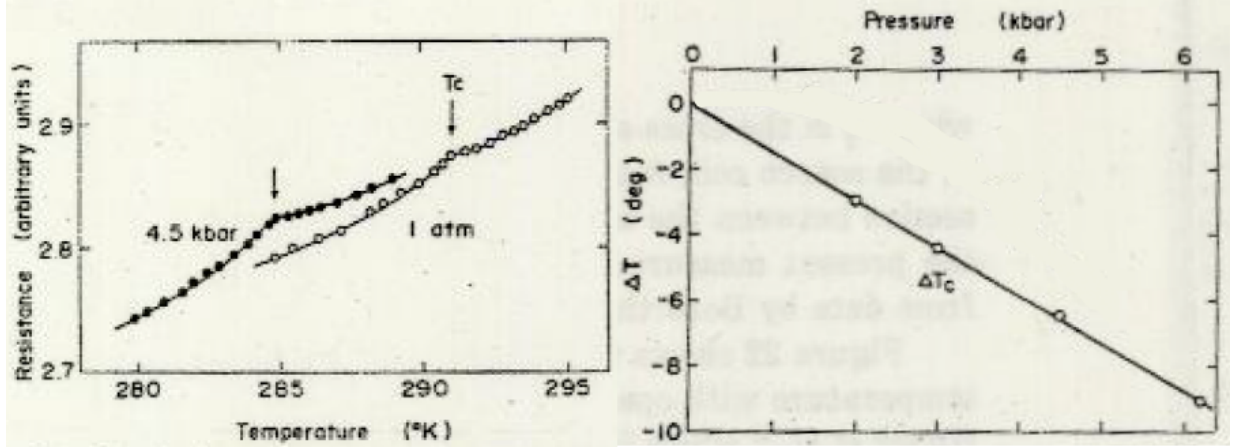


Figure 1.4 Détermination de la variation de  $T_C$  avec les contraintes mécaniques appliquées pour le MnP massif. Gauche: courbe de la résistance électrique en fonction de la température pour deux contraintes différentes. Droite:  $T_C$  en fonction de la pression isostatique positive appliquée sur l'échantillon. Images adaptées de la ref. (Iwata, 1969)

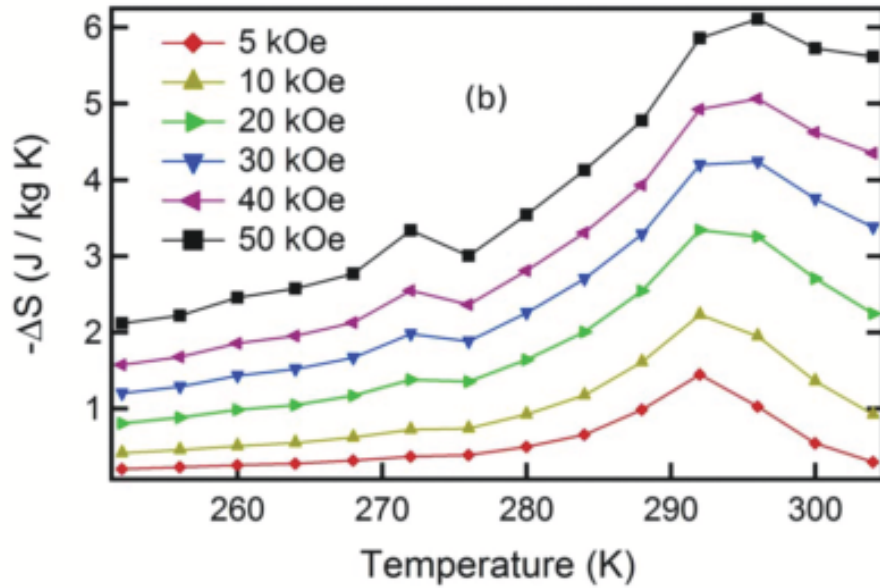


Figure 1.5 Changement d'entropie pour différents champs appliqués ( $H_0 = 5 \text{ kOe} \equiv B_0 = 0.5 \text{ T}$ ). Image tirée de (Booth et Majetich, 2009).

phosphure de gallium. À cause du dépôt épitaxial, les nanoparticules de MnP prennent des orientations cristallographiques préférentielles à l'intérieur de la matrice. De plus, il semble que ces nanoagrégats possèdent des propriétés magnétiques différentes de celles du massif (Lacroix, 2010).

La figure 1.6 illustre une coupe transversale de la structure typique du GaP:MnP. On peut voir sur celle-ci la matrice de GaP contenant les nanoparticules de MnP apparaissant plus foncées.

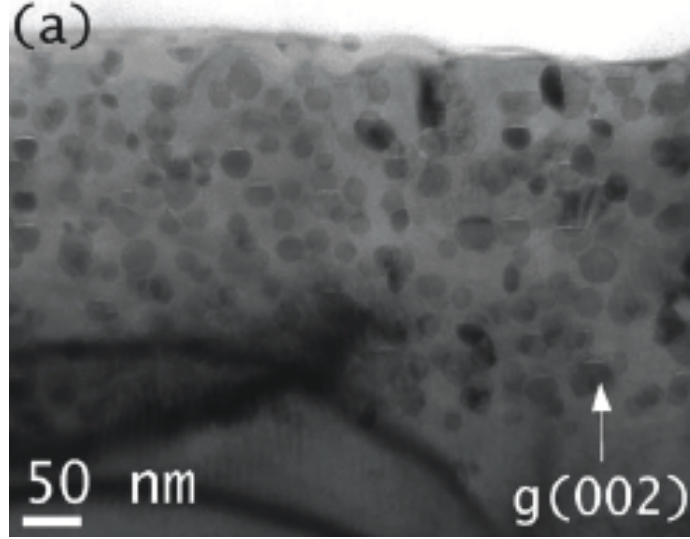


Figure 1.6 Image TEM en champ clair d'un échantillon de GaP:MnP cru à 650 °C sur du GaP(001). Les lignes foncées dans le coin inférieur gauche sont causées par des contraintes élastiques lors de la préparation de l'échantillon pour la microscopie. Image tirée de (Lambert-Milot *et al.*, 2008).

Des études de résonance ferromagnétique (FMR) ainsi que de figures de pôle faites par XRD au synchrotron de Brookhaven ont démontré que les nanoagrégats s'orientent cristallographiquement selon 18 orientations préférentielles (Lacroix, 2010; Lambert-Milot, 2011). Celles-ci proviennent du caractère cristallin de la matrice de GaP. De plus, selon la température de croissance et l'orientation du substrat, certaines sont favorisées. La température de croissance influence aussi la taille des nanoagrégats dont la distribution autour de la valeur moyenne suit approximativement une loi log-normale. Le tableau 1.1 résume les propriétés structurales pour des échantillons crus à différentes températures. Le lecteur intéressé par les détails de l'étude sur les orientations cristallographiques peut référer à la ref. (Lacroix, 2010).

Le GaP:MnP présente des propriétés magnétiques différentes du MnP massif sous plusieurs aspects. En effet, une mesure de l'aimantation spontanée en fonction de la température démontre une température de Curie supérieure à 291 K. C'est le cas de tous les échantillons quelque soit la température de croissance.  $T_C$  semble varier néanmoins selon celle-ci. La figure 1.7 compare les aimantations spontanées du MnP massif et du GaP:MnP selon la température. L'aimantation spontanée dite apparente pour le GaP:MnP est une propriété dont la détermination est expliquée au chapitre 3.

Tableau 1.1 Taille et fraction volumique des nanoagrégats du GaP:MnP selon la température de croissance.

Température de croissance (°C)	Diamètre moyen (nm)	Fraction volumique occupée par les nanoagrégats (%)
600	$19 \pm 2$	$4.6 \pm 3$
650	$24 \pm 2$	$7.3 \pm 3$
700	$28 \pm 3$	$3.7 \pm 2$

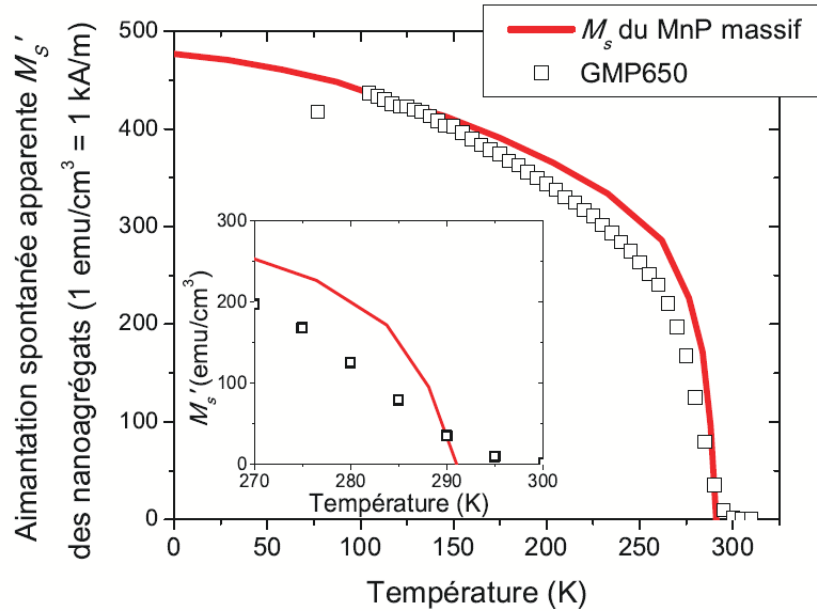


Figure 1.7 Dépendance en température de l'aimantation spontanée du MnP massif, dont les données proviennent de la réf. (Huber et Ridgley, 1964), et du GaP:MnP cru à 650 °C. Image tirée de (Lacroix, 2010).

Dans le cas de cet échantillon, cru à 650 °C, l'aimantation rémanente  $M_r$  devient nulle à environ 294 K. Pour le GaP:MnP cru à 700 °C,  $M_r$  atteint zéro entre 310 - 315 K, ce qui est 20 K supérieur à  $T_C$  du massif. Le GaP:MnP possède un champ coercitif à 180 K entre 0.15 et 0.3 T pour une température de croissance respective de 600 et de 700 °C.

Il est finalement à noter que des mesures d'aimantation sous faibles champs selon les méthodes *field-cooled* et *zero field-cooled* démontrent la présence d'une certaine population de nanoagrégats de dimension assez faible pour présenter un comportement superparamagnétique. Cette portion de nanoparticules superparamagnétiques cause la cloche en bleu de la figure 1.8. Plus de détails sur le superparamagnétisme sont fournis à la section 3.1.

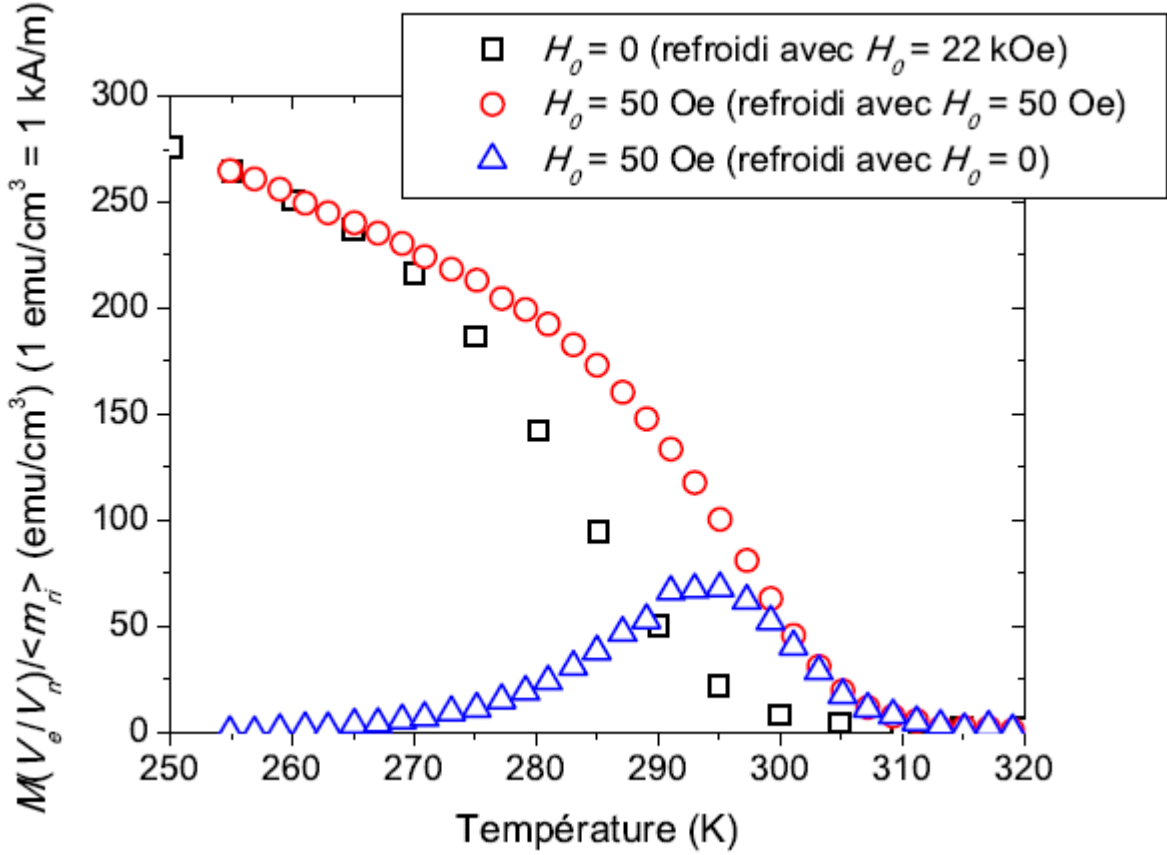


Figure 1.8 Dépendance en température de l'aimantation  $M$ , multipliée par un facteur permettant la normalisation par rapport au massif, du GaP:MnP cru à 650 °C pour trois expériences différentes : 1)  $H_0 = 0$  (refroidi avec  $H_0 = 22$  kOe), 2)  $H_0 = 50$  Oe (refroidi avec  $H_0 = 50$  Oe) et 3)  $H_0 = 50$  Oe (refroidi avec  $H_0 = 0$  Oe). Le facteur de normalisation  $(V_e/V_n) / \langle m_{ri} \rangle$  est expliqué dans la ref. (Lacroix, 2010) dont l'image est tirée. ( $H_0 = 10$  Oe  $\equiv B_0 = 1$  mT)

### 1.1.3 Couche mince de MnP sur substrat de GaP

Une autre structure pour cette étude est produite par la même méthode de fabrication que pour le GaP:MnP, soit une couche mince de MnP sur un substrat de GaP. Le dépôt est effectué de la même manière, soit par MOVPE, mais sans phase vapeur de gallium. De cette manière, le dépôt reste cohérent, mais ne contient que du phosphure de manganèse. Le MnP forme une couche mince polycristalline constituée de grains. Ces couches minces ont été étudiées d'abord par l'auteur de ce mémoire lors d'un stage estival, puis par Lambert-Milot (Schmidt, 2008; Lambert-Milot, 2011).

La figure 1.9 illustre une coupe transversale d'un de ces échantillons. Sur cette dernière, on peut remarquer la structure de type polycristallin et la taille des grains qui diffère grandement. En effet, les plus gros grains, pouvant être mesurés à cette échelle, ont un diamètre



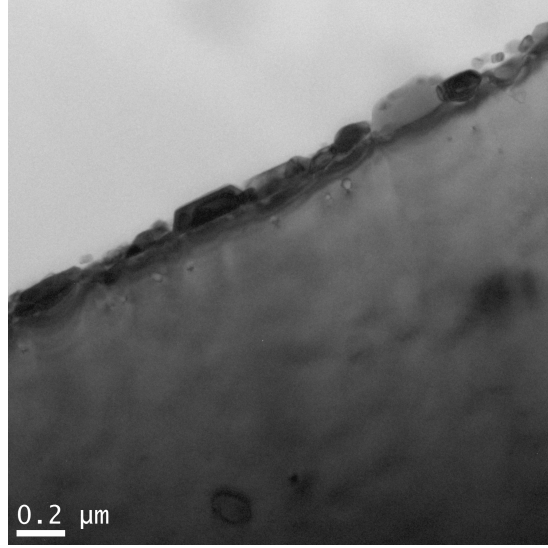


Figure 1.9 Image TEM en champ clair d'une couche mince de MnP crue à 650 °C sur du GaP(001).

approximatif entre 50 et 250 nm, soit entre 2 et 10 fois plus grand que les nanoagrégats du GaP:MnP. L'étude présentée dans la réf. (Schmidt, 2008) indique que les grains de MnP s'orientent aussi selon certaines orientations légèrement différentes de celles du GaP:MnP. De plus, les orientations préférentielles changent selon la température de croissance, ainsi que la taille des grains.

Cette structure présente aussi une température de Curie supérieure à celle du MnP massif. Cependant,  $T_C$  n'avait pas encore été déterminée avec précision avant cette étude. Pour ce qui est du champ coercitif, il varie aussi selon la température de croissance de la couche mince.

## 1.2 Hypothèse

Suite aux résultats des études sur les différentes structures de MnP présentées précédemment, plusieurs points peuvent être soulignés. Il y a tout d'abord la question des orientations préférentielles qui varient selon la température de croissance. Cependant, cet aspect structural est bien couvert dans la ref. (Lacroix, 2010). On peut expliquer plusieurs des changements des propriétés magnétiques du MnP entre les différentes structures par ces orientations des nanoagrégats, mais pas la température de Curie. C'est sur cette transition de phase que se penchera cette étude.

En effet, cette transition semble être différente du MnP massif pour les échantillons sous forme de couches minces et de nanoparticules. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer ce comportement.

Premièrement, le dépôt est cristallographiquement cohérent et les grains détiennent des orientations préférentielles. On peut donc anticiper la présence de contraintes mécaniques dues à la différence de paramètre de maille entre le MnP et le GaP. Ces contraintes pourraient modifier le comportement magnétique du MnP et changer sa température de Curie. Deuxièmement, les structures présentent des agrégats de MnP de taille nanométrique différente. Cet aspect de confinement pourrait aussi avoir un impact sur  $T_C$  et expliquer son changement.

En résumé, l’hypothèse ici lancée est que les contraintes élastiques ainsi que la taille des nanoagrégats de MnP ont un impact sur la température de transition ferromagnétique/paramagnétique. Afin de pouvoir vérifier celle-ci, cette étude propose d’analyser cette transition à l’aide d’échantillons dont les distributions de contrainte et de taille entre eux sont différentes.

### 1.3 Objectifs et méthodologie

L’objectif de cette étude est d’explorer qualitativement l’impact des contraintes élastiques et de la taille des nanoagrégats de MnP sur leurs propriétés magnétiques. Cela permettra de mieux comprendre d’où proviennent les changements dans la transition de phase et d’ainsi pouvoir ultimement l’ajuster selon les besoins des applications.

Pour ce faire, il est nécessaire de produire des structures contenant des nanoagrégats de MnP dont les contraintes sont différentes et offrant la possibilité de modifier leurs tailles. Par la suite, la mesure expérimentale des propriétés magnétiques pour chacun des échantillons doit être effectuée afin de pouvoir comparer les résultats entre eux et avec ceux des structures présentées précédemment. Deux types d’échantillon ont été produits lors de cette étude, soit les couches minces de MnP sur du verre et les nanoparticules de MnP encastrées dans un substrat de polystyrène (Ps:MnP). La détermination quantitative des contraintes sur les nanoagrégats étant difficile à mesurer, cela n’a pas pu être fait. Il est cependant raisonnable d’affirmer qu’elles varient entre les différents types d’échantillons à cause des interactions différentes avec les matrices et substrats.

#### 1.3.1 Couche mince de MnP sur substrat de verre

Cette structure a été développée dans le but de créer une couche mince de MnP dont les contraintes sont différentes comparativement à une couche sur un substrat de GaP. Du manganèse et du phosphore ont été déposés par MOCVD directement sur du verre à une température de 600 °C. N’ayant aucune structure cristalline de base pour dicter le dépôt, le MnP peut alors se déposer à sa guise sur le verre amorphe. Comme il sera présenté au chapitre 2, des “nanogéodes” de MnP se forment sur la surface dans des orientations aléatoires.

Puisque le MnP n'est pas cristallographiquement cohérent avec le verre, il est raisonnable de supposer une diminution des contraintes par rapport aux couches minces déposées sur substrats de GaP. Elles font aussi partie des étapes de fabrication pour les nanoparticules de MnP encastrées dans un substrat de polystyrène.

### 1.3.2 Nanoagrégats de MnP encastrés dans un substrat de polystyrène

Dans ce cas-ci, c'est une structure ressemblant au GaP:MnP qui est voulue. Pour ce faire, des nanoparticules de MnP en suspension dans de l'acétone, obtenues par ablation laser d'une source de MnP solide, sont ensuite incorporées dans du polystyrène. Les détails de la fabrication sont donnés au chapitre 2. Le résultat est un polymère foncé contenant les nanoparticules dans des orientations aléatoires. L'effet de la matrice de polystyrène est probablement différent de celle de GaP par rapport aux contraintes résultantes sur les nanoagrégats.

## 1.4 Organisation du mémoire

La suite du mémoire se divise en trois grandes sections, soit la fabrication des échantillons et leurs caractérisations structurale et chimique, la caractérisation magnétique et finalement une analyse comparative des résultats entre les échantillons. Le chapitre 2 présente les étapes pour fabriquer les nanoparticules de MnP en suspension dans l'acétone et comment les inclure dans une matrice de polystyrène. Il porte aussi sur les méthodes de caractérisation utilisées pour trouver les propriétés reliées à la structure des matériaux, soit la diffraction de rayons-X (XRD) et la microscopie par balayage d'électrons (SEM) et par transmission d'électrons (TEM). Celles-ci permettent la détermination de la composition ainsi que la distribution de la taille et de la forme des nanoagrégats. Le 3<sup>ième</sup> chapitre inclut les définitions des propriétés magnétiques importantes pour cette étude, la description du magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et les méthodes de détermination de la température de Curie. Finalement, le dernier compare les résultats afin d'analyser ce qui ressort de l'étude effectuée.

## CHAPITRE 2

### FABRICATION ET CARACTÉRISATIONS STRUCTURALE ET CHIMIQUE DES ÉCHANTILLONS

Il convient tout d'abord de rappeler que certains échantillons étaient déjà disponibles au début des travaux puisqu'ils ont fait l'objet de d'autres études auparavant (Lacroix *et al.*, 2008; Lambert-Milot *et al.*, 2008; Lacroix *et al.*, 2009; Lambert-Milot, 2011). Les nanoagrégats de MnP imbriqués dans une matrice de GaP (GaP:MnP) ont été crus par MOVPE à plusieurs températures et pour plusieurs orientations du substrat de GaP. Pour cette étude, ce sont toutes des épilayers dont le substrat est orienté selon la direction GaP(001), mais avec des températures de croissance de 600, 650 et 700 °C. Dans le cas des couches minces de MnP sur substrats de GaP, l'orientation du substrat est la même, mais les températures sont de 550, 600, 650 et 700 °C. Un échantillon très important à titre comparatif pour cet étude est un monocristal de MnP gracieusement fourni par le groupe de Sarah Majetich de l'Université Carnegie Mellon. Ce dernier a été fabriqué en chauffant des poudres de manganèse et de phosphore rouge (Booth et Majetich, 2009).

Les autres échantillons nécessaires à l'étude sont les nanoagrégats de MnP encastrés dans une matrice de polystyrène (Ps:MnP) et la couche mince de MnP sur du verre. La description des méthodes de fabrication de ceux-ci est le sujet de la prochaine section. Les caractérisations suivent ensuite.

#### 2.1 Fabrication des nanoagrégats de MnP encastrés dans une matrice de polystyrène

Cette section vise à expliquer la méthode utilisée pour la fabrication du Ps:MnP. Celle-ci passe entre autres par la fabrication d'une couche mince de MnP sur du verre, étant un des systèmes étudiés. Plusieurs étapes sont nécessaires et chacune est très importante afin de fabriquer des échantillons dont les propriétés ne sont pas altérées par des défauts ou des impuretés. La méthodologie se divise en trois parties majeures. La première est la création d'une couche de MnP sur du verre par MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*), la deuxième est l'ablation du phosphore de manganèse dans de l'acétone par laser femtoseconde et finalement l'inclusion des nanoagrégats résultant dans une matrice de polystyrène.

### 2.1.1 Dépôt d'une couche mince de MnP sur du verre

Le but initial de ce dépôt était simplement de produire une source de MnP stœchiométrique pouvant être ablatée avec un laser pour en produire des nanoparticules sans ajouter d'impureté aux échantillons lors de l'ablation. En effet, il serait possible d'utiliser des couches de MnP sur un substrat de GaP, mais probablement que des traces du semiconducteur se retrouveraient dans le matériau final. À la connaissance de l'auteur, le MnP n'a jamais été déposé sur du verre par MOCVD. Ce dépôt a été fait par Nima Nateghi, candidat au doctorat à l'École Polytechnique de Montréal, dans le même appareil utilisé pour produire le GaP:MnP et les couches minces de MnP sur GaP.

La préparation du substrat de verre consiste à laisser tremper un morceau d'environ un pouce carré dans plusieurs solutions. La première est de l'acétone tiède pour 10 min, ensuite de l'isopropanol pour 10 min puis de l'eau distillé pour encore 10 min. Comme dernière solution, du  $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$  dans une proportion de 1:2:2 est utilisé pour 2 min. Cette solution sert normalement à graver la surface du GaP, ce qui n'est probablement pas le cas pour le verre, cependant la procédure usuelle n'a pas été modifiée. Finalement, le verre est séché avec de l'azote pour 5 min. Le substrat est alors prêt pour le dépôt.

La température de croissance est de 600 °C pendant 60 min. Les flux utilisés de tertiairybutylphosphine et de methyl cyclopentadienyl manganèse tricarbonyl sont respectivement de 50 SCCM et de 500 SCCM. Les pressions partielles de chacun sont de 301 mTorr et de 1.1 mTorr. Ceci donne un ratio des flux  $J_{\text{Mn}}/J_{\text{P}} = 272.7$ .

Le résultat est une couche grise opaque qui diffuse la lumière. Cette dernière se délamine facilement du verre. Une caractérisation structurale plus poussée est présentée à la section 2.2. Cette couche mince de MnP sur du verre représente à la fois une des structures analysées ainsi qu'une étape intermédiaire pour la production du Ps:MnP.

### 2.1.2 Ablation par laser femtoseconde en solution d'acétone de la couche mince

Une fois la croissance d'une couche mince de MnP réalisée, on la transforme en nanoparticules. Pour ce faire, un laser femtoseconde Hurricane de Spectra Physics (120 fs, 10 kHz, 800 nm) est utilisé afin d'ablater le MnP. L'ablation se fait dans un milieu d'acétone dégazée dans un erlenmeyer par un flux d'azote afin de retirer l'oxygène présent qui pourrait oxyder les nanoparticules produites. Environ 60 mL de cette acétone est versée dans un bécher de 100 mL. Un deuxième bécher, de 10 mL, est préalablement déposé au centre du précédent et sert de support pour la couche mince de MnP sur verre.

Puisque le verre n'absorbe pas ou excessivement peu la longueur d'onde du laser utilisé, soit de 800 nm, l'échantillon est placé à l'envers sur le petit bécher afin de favoriser l'expulsion

des nanoparticules dans le liquide. Plusieurs puissances du faisceau laser ont été choisies pour l'ablation afin de créer des nanoparticules de taille différente. Celles-ci sont de 100, 160, 175 et 200 mW. L'ablation a été exécutée avec le laser défocalisé de 1.6 mm du point focal vers le bas suivant des trajectoires linéaires formant ultimement un cercle de rayon variant selon les échantillons de 6 à 9 mm. La solution résultante est alors transférée par pipette pasteur dans un contenant scellé jusqu'à la prochaine étape. Le résultat est un liquide gris, mais transparent. Il s'agit à ce point d'un mélange d'acétone et de nanoparticules de MnP en suspension.

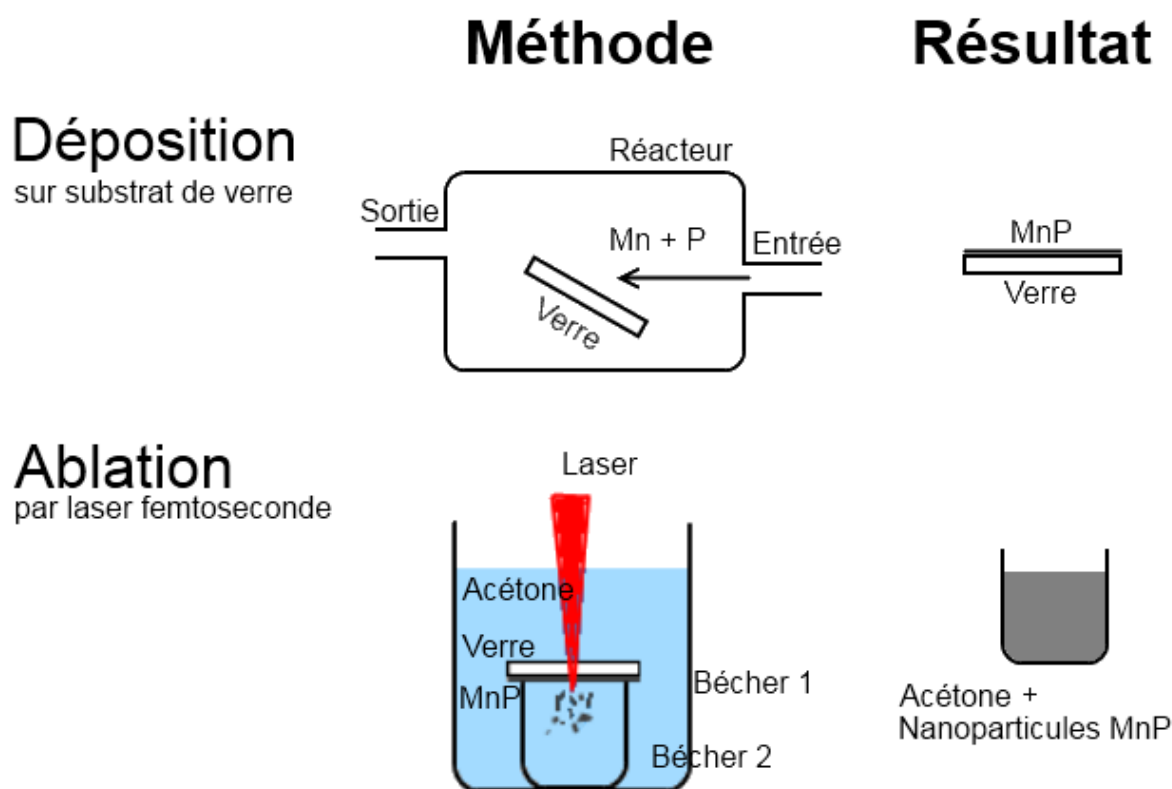


Figure 2.1 Schéma du processus de dépôt et d'ablation d'une couche mince de MnP sur du verre.

Il est à noter qu'un échantillon a également été fait avec une puissance de 200 mW, mais sur un cristal de MnP fourni par l'Université Carnegie Mellon. Ce cristal, d'environ  $3 \times 1/2 \times 1/2$  mm, a été ablaté par 6 aller-retour rectilignes, suivant les mêmes conditions que précédemment. Un ruban double face résistant à l'acétone a été utilisé pour le tenir au fond du bécher. Il est à noter, comme il sera vu plus tard dans ce chapitre, que même si la puissance d'ablation est identique, que les distributions de taille et de forme des nanoagrégats obtenus à partir d'une couche mince ou du monocristal sont différentes.

### 2.1.3 Inclusion des nanoagrégats de MnP dans une matrice de polystyrène

La dernière étape de fabrication consiste à inclure les nanoparticules de MnP à l'intérieur d'une matrice de polystyrène. Celle-ci est importante et doit être faite avec patience et soin, car elle n'est pas automatisée et la qualité des échantillons finaux en dépend grandement. En effet, l'effet d'agrégation entre nanoagrégats doit être minimisé le plus possible ainsi que l'oxydation. Plusieurs stratégies sont utilisées afin d'y arriver.

Le processus d'inclusion commence avec la réduction de la quantité d'acétone contenant le MnP. Ceci est fait en évaporant sur une plaque chauffante dans un bécher le contenu d'un échantillon ablaté précédemment. Il est important de faire le transfert délicatement avec une pipette pasteur afin d'éviter l'ajout d'oxygène dans le liquide. De plus, une petite partie de la solution est conservée pour les caractérisations structurale et chimique. L'évaporation doit se faire lentement sans aucune ébullition pour ne pas perdre de liquide. En effet, lors de l'ébullition, les bulles arrivant à la surface peuvent faire sortir une partie de la solution. Une agitation constante doit être faite afin que les nanoparticules ne collent pas à la paroi du bécher. Cette agitation est exécutée à la main en tournant le bécher. Le processus est long et doit être fait avec précaution.

Grâce à la plaque chauffante, le liquide reste à des températures plus élevées que 300 K, ce qui est important afin de réduire l'agrégation. En effet, comme il sera montré plus tard, la grande majorité des nanoparticules sont des monodomains magnétiques et tendront à se coller entre elles afin de minimiser leurs énergies si elles sont ferromagnétiques. En gardant la température bien au dessus de la température de Curie (autour de 291 K), elles resteront paramagnétiques et cela diminuera cet effet.

Lorsqu'il ne reste que quelques gouttes dans le fond du bécher, il est alors temps de le retirer de la plaque chauffante le temps d'y ajouter le polystyrène. Une solution de polystyrène et de toluène est préalablement préparée. Du polystyrène commercial de la compagnie Aldrich (No de catalogue 43.010-2) sous forme de granule est mélangé avec du toluène dans des proportions de 2.3 g/50 mL. Il est à noter que cette solution est très concentrée en polystyrène et qu'il est difficile de bien le dissoudre, c'est pourquoi il faut s'assurer qu'il ne reste pas de précipité solide. Avec un compte-goutte, 4 gouttes de toluène puis 2 gouttes de polystyrène/toluène sont ajoutées à la solution concentrée d'acétone et de nanoparticules. Le toluène supplémentaire est dû au fait que le polystyrène en contact avec l'acétone tend à précipiter s'il n'est pas assez dilué. Une solution homogène foncée de moins d'un millilitre est obtenue en mélangeant très doucement avec l'embout d'une pipette pasteur.

Les nanoparticules sont donc maintenant concentrées dans la solution d'acétone, de toluène et de polystyrène. Le séchage de la solution se fait sur du verre déposé sur une plaque chauffante à une température juste assez élevée pour pouvoir appliquer ses doigts quelques

secondes avant de devoir les retirer. Cela permet de garder les nanoparticules dans un régime paramagnétique tout en évitant de trop chauffer le polystyrène. Un bain supersonique d'eau chaude est préparé préalablement et servira à assurer la dispersion des nanoparticules dans la solution avant le dépôt. Il est important de noter qu'une exposition trop longue dans le bain, soit de quelques dizaines de secondes, peut briser les liens du polystyrène pour former du monostyrène, ce qui n'est pas recommandé pour diminuer l'aggrégation.

La solution dans le bécher est délicatement transférée dans un tube de culture de  $10 \times 75$  mm par une pipette pasteur afin de faciliter l'exposition dans le bain supersonique. Le mélange est déposé quelques gouttes à la fois sur le verre, toujours au même endroit, jusqu'à évaporation totale des solvants. Entre chaque itération de dépôt, le tube contenant la solution est trempé pour moins d'une seconde dans le bain supersonique. Le résultat est alors un solide foncé mou, dû au fait que le polystyrène est chaud.

Afin de produire un échantillon dont la forme est uniforme, un autre morceau de verre est alors utilisé afin de façonner le polystyrène contenant les nanoparticules. Il suffit de ramener vers le centre les côtés de l'échantillon puis d'appliquer le verre supplémentaire sur le dessus. L'échantillon est alors pris entre deux plaques de verre et est refroidi totalement. Le résultat final est un disque de polystyrène foncé de quelques millimètres de diamètre ayant une épaisseur d'environ 1 mm. La figure 2.2 résume le processus d'évaporation menant à un échantillon final de Ps:MnP.

## 2.2 Caractérisations structurale et chimique des structures de MnP

Plusieurs méthodes de caractérisation sont nécessaires afin de s'assurer de la composition chimique et des caractéristiques géométriques des échantillons produits pour l'étude. En particulier, on doit vérifier que le manganèse et le phosphore forme bel et bien du MnP et non une forme autre, comme par exemple du  $\text{Mn}_2\text{P}$ . Il est aussi primordial de savoir si l'échantillon est oxydé ou non. Enfin, il faut caractériser les dimensions des nanoagrégats et des couches. Les prochaines sous-sections expliquent les procédures et appareils utilisés.

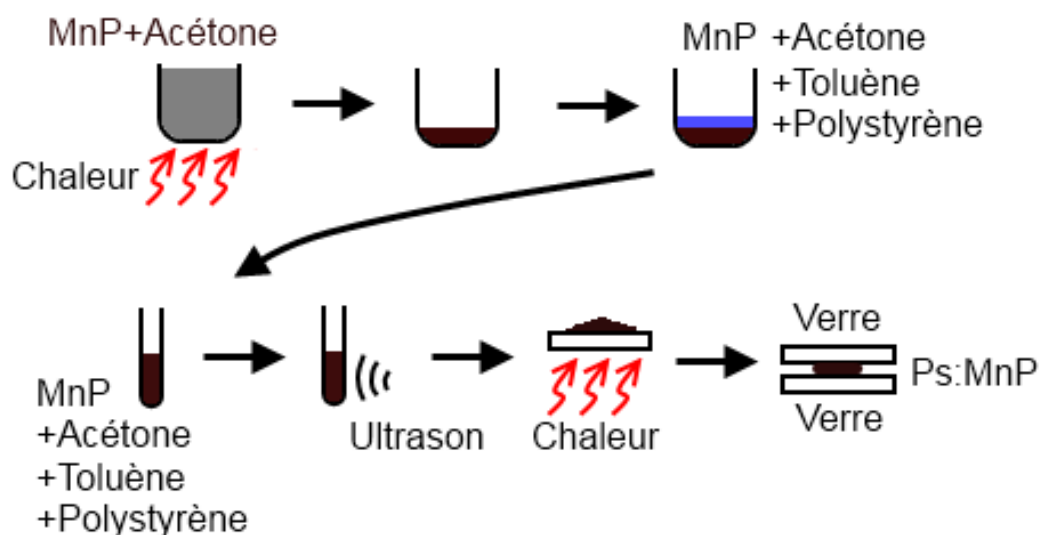
### 2.2.1 Caractérisation des distributions de la taille et de la forme

Plusieurs techniques ont été utilisées afin de déterminer les dimensions des différentes structures des échantillons produits. Deux méthodes de microscopie électronique sont à la base de tous ces résultats. Celles-ci sont la microscopie électronique à balayage (SEM *Scanning Electron Microscopy*) et la microscopie électronique en transmission (TEM *Transmission Electron Microscopy*). Des images des structures peuvent être formées en analysant comment se comportent les électrons accélérés sur un échantillon.



# Évaporation

## Méthode



## Résultat

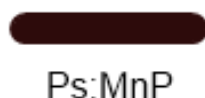


Figure 2.2 Schéma du processus d'évaporation menant à un échantillon de Ps:MnP.

Dans le cas du SEM, un faisceau d'électrons est dirigé sur un échantillon et un détecteur capte les électrons secondaires produits. Ceux-ci dépendent de la nature du matériau, mais aussi de la topographie. Si le faisceau frappe un endroit parallèle à la surface ou bien avec une certaine inclinaison, les électrons secondaires ne sont pas émis dans la même direction. Il est donc possible en balayant le faisceau de recréer la topographie de la surface pixel par pixel. Des lentilles magnétiques permettent de focaliser les électrons émis afin d'affiner la résolution de l'appareil.

Une méthode beaucoup plus précise que le SEM est la microscopie électronique en transmission. La résolution peut être assez élevée pour cartographier jusqu'au niveau atomique. La méthode se base sur le principe qu'un faisceau d'électrons sera diffracté par un échantillon très mince selon sa cristallographie et sa densité. Il est possible de capter les électrons

diffractions au plan image par un capteur CCD. Ce qui est très avantageux de cette méthode est que la tension des lentilles peut être variée pour que le détecteur soit placé au plan focal du faisceau pour imager directement le cliché de diffraction des électrons. Il s'agit alors d'une image du réseau réciproque. Il est ainsi possible, si voulu, de bloquer avec un diaphragme des électrons provenant de certains plans cristallins. Lorsque cela arrive, on parle de mode en champ sombre. Quand la totalité des électrons sont analysés, il s'agit plutôt de mode en champ clair.

### **Images SEM des couches minces de MnP sur du verre**

Une préparation de la couche de MnP doit être faite afin de pouvoir prendre les images au SEM. Le MnP étant déposé sur du verre, qui est un isolant, il est préférable de le transférer sur un substrat de silicium pour éviter une accumulation de charges qui affecterait les images. Pour ce faire, une petite partie de l'échantillon initial est grattée puis transférée dans l'équivalent de quelques gouttes d'acétone. Celles-ci peuvent ensuite être évaporées directement à température pièce sur le substrat de silicium. Un tel échantillon a été analysé avec le microscope électronique MEB-Hitachi S-4700 du LASEM. La figure 2.3 montre quelques unes des images réalisées.

Il est possible de voir sur cette figure que la structure du MnP est plutôt sous forme de “nanogéodes”. En dessous des micro/nanofils se retrouvent plusieurs germes ou nanoaggrégats. L'élongation des nanostructures provient probablement d'une anisotropie de croissance cristalline, c'est-à-dire que certains plans croissent plus vite que d'autres. Cela a été remarqué pour la croissance du matériau massif où les cristaux sont allongés selon la direction  $c$  du MnP (Booth et Majetich, 2009). La direction cristalline préférentielle n'a pas été déterminée dans le cas des micro/nanofils. Ceux-ci, dont le diamètre varie approximativement entre 50 et 250 nm, peuvent atteindre plus de 5  $\mu\text{m}$  (fig. 2.3(b)) tandis que les nanoaggrégats peuvent être assez petits, soit moins que 30 nm (fig. 2.3(f)). Cela est très important pour comprendre les images prises par TEM du Ps:MnP.

### **Images TEM des nanoaggrégats avant l'inclusion dans le polystyrène**

L'imagerie par TEM des échantillons a été menée au laboratoire du CM<sup>2</sup> de l'École Polytechnique de Montréal avec un appareil Jeol JEM-2100F. Le but premier de ces mesures est de s'assurer que la couche mince est bien ablatée et de connaître la distribution des dimensions des nanoparticules. Plusieurs mesures SEM ont d'abord été faites, mais les structures sont trop petites pour la résolution de l'appareil. Pour avoir une mesure bien précise des dimensions, l'usage d'un TEM est requis.

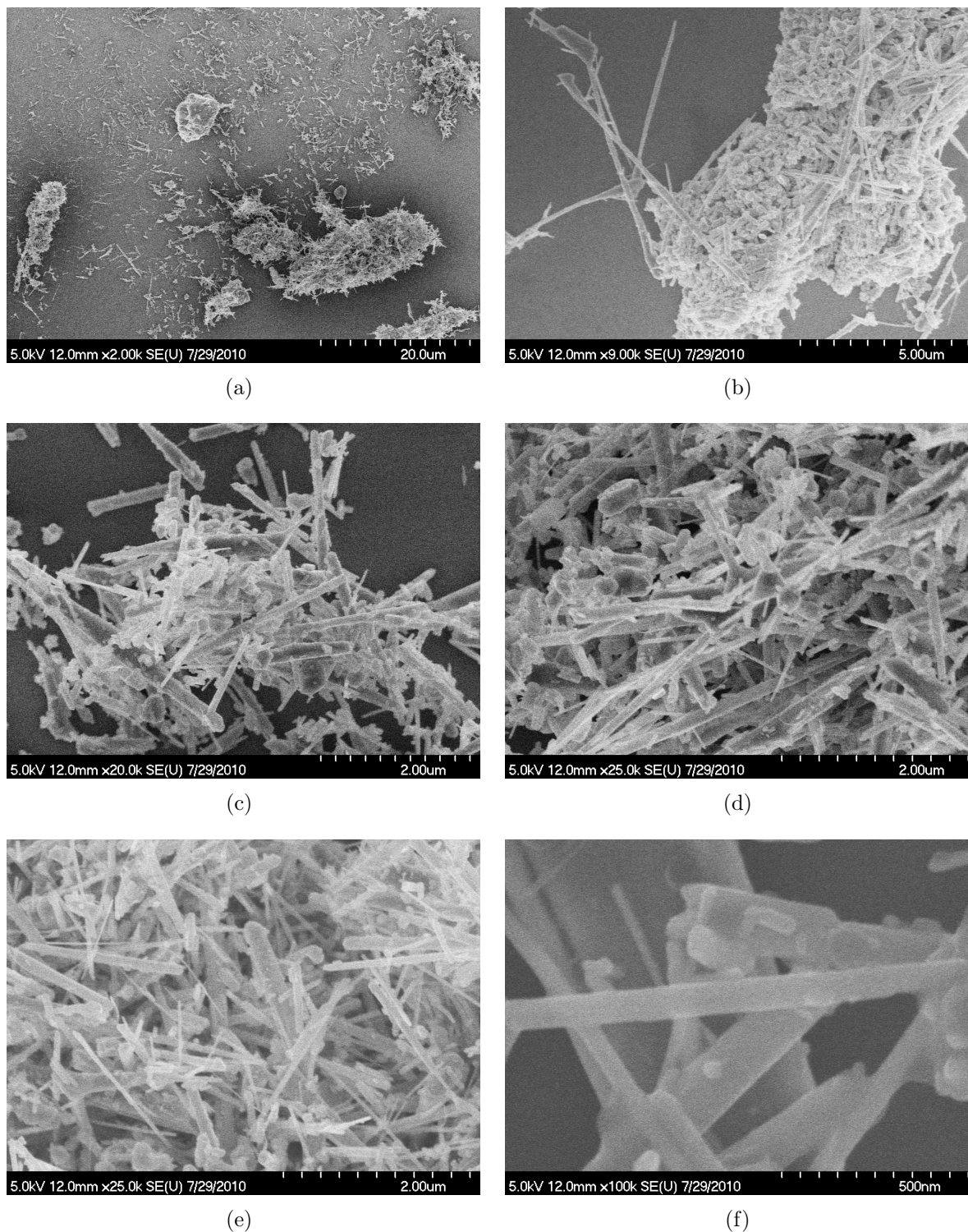


Figure 2.3 Images SEM du MnP provenant d'une couche mince de MnP déposée sur verre puis transférée pour observation sur un morceau de silicium à différents grossissements (voir les échelles dans le coin droit au bas des images).

La préparation consiste à déposer une goutte d'acétone et de nanoparticules sur une grille à TEM. Celle-ci est constituée d'un grillage de cuivre recouvert d'un film de carbone. La grille est d'abord placée sur un papier afin de recueillir l'excès de liquide. Cela permet aussi d'en absorber une partie afin de ne pas trop abimer la pellicule de carbone. Le résultat est le dépôt sur la grille de quelques agrégats de nanoparticules puisque lors de l'évaporation de l'acétone, le MnP tend à s'accumuler aux mêmes endroits. Toutes les solutions résultantes de l'ablation avant l'inclusion pour former les Ps:MnP ont été analysées, soit les couches minces de MnP ablatées avec une puissance laser de 100, 160, 175 et 200 mW en plus du massif ablaté à 200 mW. Plusieurs images pour l'échantillon à partir d'une couche mince ablatée à une puissance de 200 mW sont montrées à la figure 2.4. La figure 2.5, quant à elle, illustre une image prise pour chacun des échantillons.

Plusieurs constats peuvent être faits à partir de ces figures. Tout d'abord, il est à noter que le fond grisâtre provient du film de carbone. Les endroits plus pâles sont dûs au fait que l'acétone attaque la pellicule. Dans certains cas, comme aux figures 2.5(b) et (c), le film est tellement attaqué qu'il forme des endroits apparaissant légèrement plus gris que le fond habituel. Il est important de ne pas confondre ceux-ci avec des nanoparticules, étant vraiment plus foncées à cause de la cristallinité, lors de l'analyse.

On peut aussi remarquer, sur la figure 2.4, qu'il reste encore, après l'ablation laser, un peu de nanofils. Ceux-ci sont rares et beaucoup moins longs qu'initialement sur la couche mince sur du verre. Il semble donc que le laser, lors de l'ablation, vient briser les micro/nanofils. En effet, il est possible qu'une certaine partie de l'énergie du laser vienne ablatée le MnP, qui se reforme en nanoagrégats plutôt sphériques, et qu'une autre partie, en périphérie du faisceau, vienne briser les micro/nanofils, créant des nanoparticules plus allongées.

La forme des nanoagrégats n'est pas non plus parfaitement sphérique, comme le montre la figure 2.5. En effet, il s'agit en général d'ellipsoïdes de révolution ou de cylindres arrondis. Un seul cas fait exception, soit les nanoparticules ablatées directement du massif (2.5(e)). Le fait que ceux-ci forment des sphères provient probablement du fait que le phénomène d'ablation est complet puisque le matériau de départ est un monocristal et non des "nanogéodes". Le laser vient donc totalement faire fondre le MnP qui se recristallise par après puisqu'aucun micro/nanofil pouvant être sectionné n'est présent sur le MnP massif.

À partir de ces images, et de bien d'autres non-présentées, il est possible de trouver la distribution des géométries des nanoparticules de MnP avant l'inclusion dans le polystyrène. Plusieurs paramètres sont ici d'importance, mais ceux-ci proviennent principalement de deux dimensions des nanoagrégats. La méthode choisie pour la mesure de la géométrie de chaque nanoagrégat nécessite la plus longue droite possible ( $l_g$ ) dans la particule ainsi que la plus longue droite perpendiculaire ( $l_p$ ) à celle-ci. En fait, il s'agit de mesurer la plus grosse croix

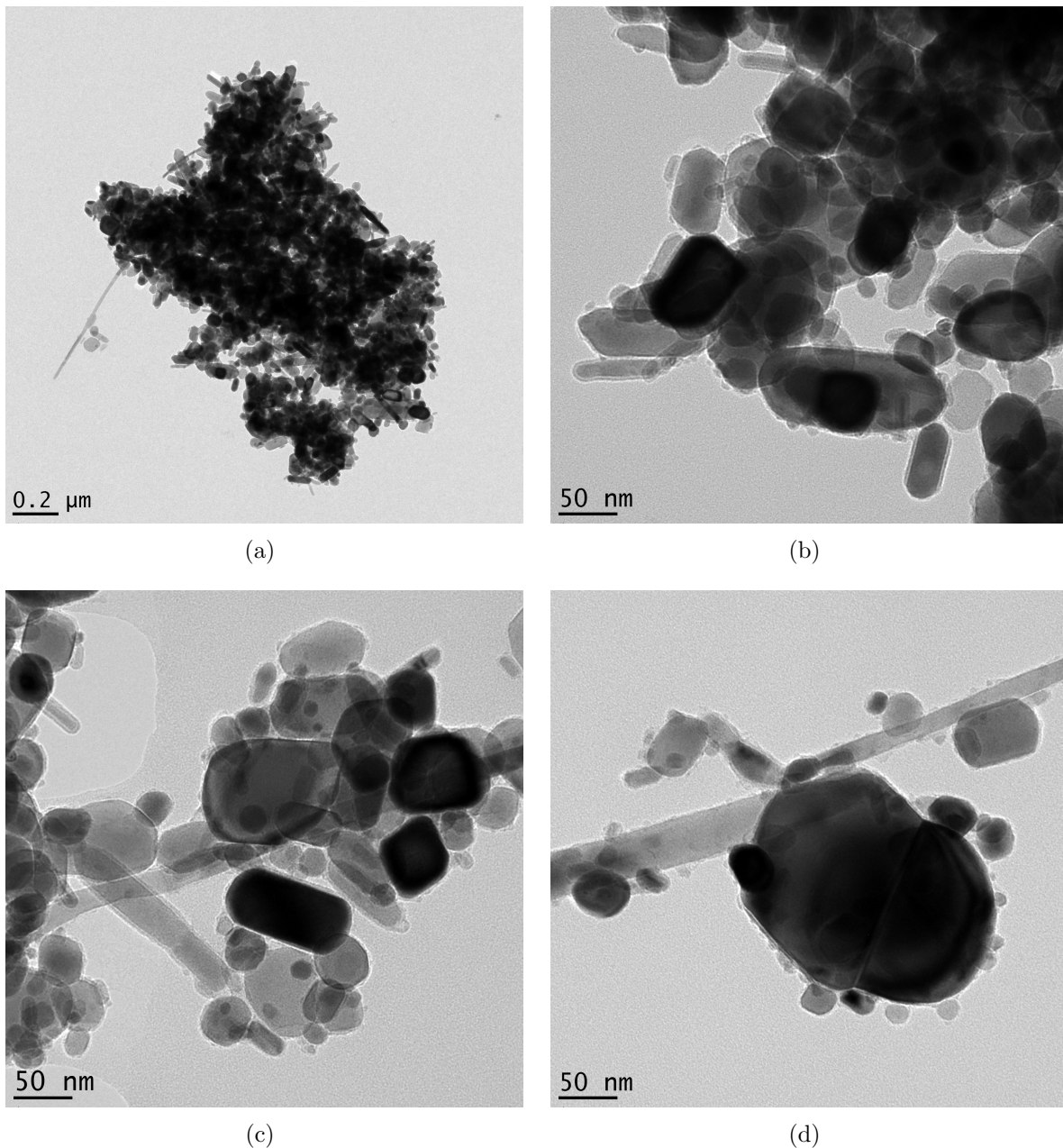


Figure 2.4 Images TEM du résultat de l'ablation d'une couche mince de MnP sur verre avec une puissance de 200 mW.

qu'il est possible d'insérer dans l'image d'une nanoparticule. Par ces dimensions, les distributions de la taille et de la forme peuvent être déterminées. Grâce à l'échelle dans le coin droit des figures, il est possible de venir faire une conversion entre le nombre de pixels dans l'image pour chaque nanomètre. Une précision de  $\pm 0.5$  nm est ainsi atteinte. Les  $l_g$  et  $l_p$  de 200 à 300 nanoparticules ont été ainsi mesurées pour chaque échantillon.

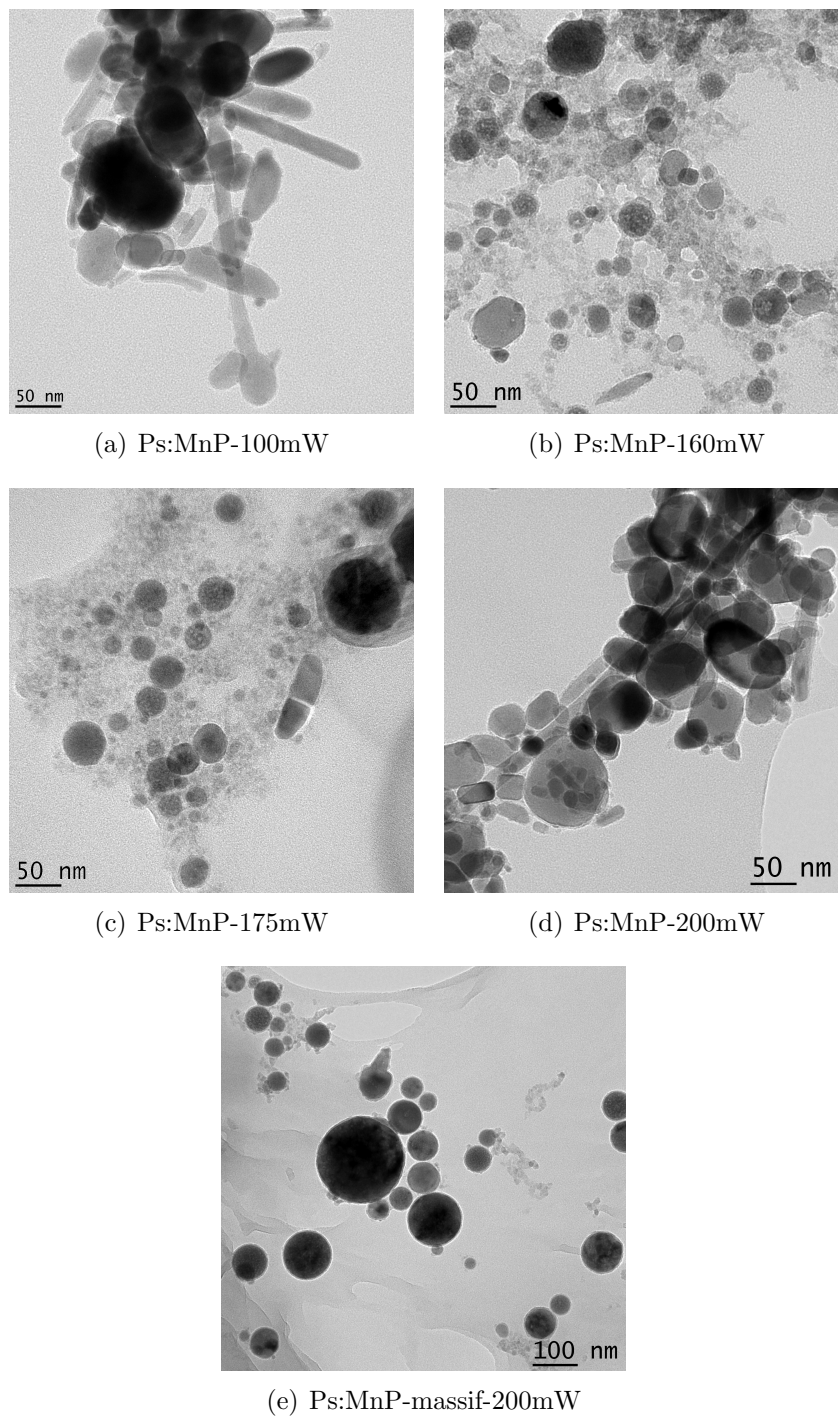


Figure 2.5 Images TEM des nanoagrégats résultant de l'ablation des couches minces de MnP déposées sur verre pour des puissances d'ablation de (a) 100 mW, (b) 160 mW, (c) 175 mW et (d) 200 mW et du massif pour une puissance d'ablation de (e) 200 mW. Noter que les parties du fond plus sombres des sous-figures (b) et (c) ainsi que les parties du fond plus clairs sont causées par un altération du film de carbone par l'acétone.

En assimilant la forme d'une nanoparticule à un ellipsoïde de révolution, comme cela est fait dans la réf. (Lacroix, 2010), il est possible d'en calculer le volume  $V_{ell}$ . Cela est fait en considérant que les axes de l'ellipsoïde  $c = l_g$  et  $a = b = l_p$ , à ne pas confondre avec la nomenclature des directions cristallines du MnP. Connaissant ce volume, un diamètre sphérique ou effectif  $d_{sph}$  est déterminé en considérant ce même volume pour une sphère  $V_{sph}$  grâce au raisonnement suivant:

$$\begin{aligned} V_{ell} &= V_{sph}, \\ 4/3\pi abc &= 4/3\pi(d_{sph}/2)^3, \\ l_p^2 l_g &= (d_{sph}/2)^3, \\ d_{sph} &= 2(l_p^2 l_g)^{1/3}. \end{aligned} \tag{2.1}$$

De plus, le degré de sphéricité est donné par  $l_g/l_p$  qui est égal à 1 pour une sphère. Pour chaque échantillon, il est donc possible de trouver la moyenne de  $d_{sph}$  et de  $l_g/l_p$  ainsi que leurs écarts-type. La distribution expérimentale des  $d_{sph}$ , ressemblant à une loi *log-normale* peut ensuite être graphiquement illustrée, comme le montre la figure 2.6 pour l'échantillon Ps:MnP-175mW. Sur celle-ci, la ligne continue noire représente un lissage avec une distribution *log-normale*

$$f(d_{sph}, m, w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} w d_{sph}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left[\frac{\ln d_{sph} - m}{w}\right]^2\right), \tag{2.2}$$

où  $m$  et  $w$  sont les logarithmes de la moyenne arithmétique  $E$  de  $d_{sph}$  et de son écart-type s.d. étant définis

$$E[x] = e^{m + \frac{1}{2}w^2} \tag{2.3}$$

et

$$\text{s.d.}[x] = e^{m + \frac{1}{2}w^2} \sqrt{e^{w^2} - 1}. \tag{2.4}$$

Une fois les données compilées, elles peuvent être comparées à celles pour le GaP:MnP, puisque le but est de se rapprocher de cette structure, mais dans le polystyrène au lieu du phosphure de gallium. Le tableau 2.1 présente donc les mesures par TEM de tous les échantillons de type Ps:MnP ainsi que ceux pour le GaP:MnP. Pour la compilation, les définitions

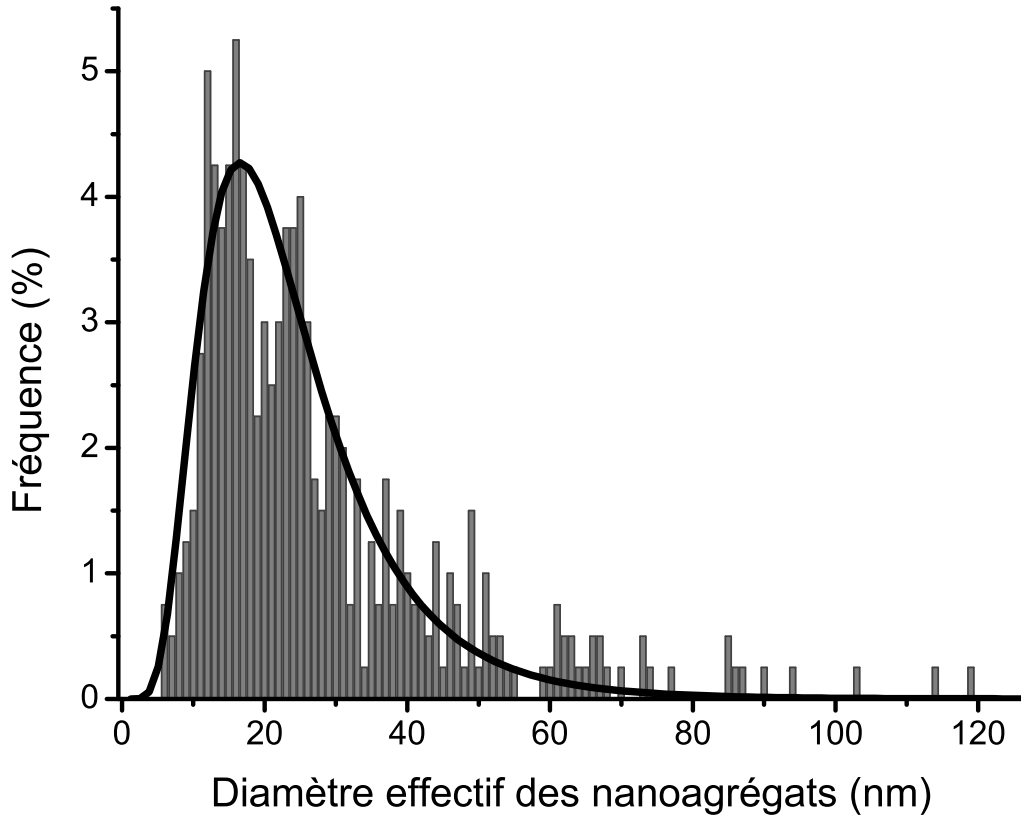


Figure 2.6 Distribution du diamètre effectif des nanoagrégats résultant de l'ablation des couches minces de MnP déposées sur verre pour une puissance laser de 175mW calculée avec les images TEM. La ligne continue représente une loi *log-normale* dont  $m = 2.931$  et  $w = 0.498$ , ce qui équivaut à  $E[d_{sph}] = 21.22$  nm et à  $s.d.[d_{sph}] = 11.26$  nm.

$$|d_{sph}| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{sph} \quad (2.5)$$

et

$$\text{Écart-type} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (d_{sph} - |d_{sph}|)^2} \quad (2.6)$$

ont été utilisées pour calculer les moyennes et les écarts-type arithmétiques des dimensions de  $n$  nanoagrégats. Il est à noter que ces définitions sont pour les données expérimentales et non pour la loi *log-normale*, qui pourrait ne pas s'appliquer aux échantillons.

On peut voir tout d'abord que la moyenne et l'écart-type arithmétiques des  $d_{sph}$  des nanoagrégats, pour le Ps:MnP-175mW, sont plus élevés que pour le lissage de la figure 2.6.



Tableau 2.1 Moyenne du diamètre effectif, écart-type et sphéricité des échantillons de type GaP:MnP et Ps:MnP

Échantillon	$ d_{sph} $ (nm)	Écart-type (nm)	$l_g/l_p$
GaP:MnP-600°C	19	5	1.28
GaP:MnP-650°C	24	6	1.27
GaP:MnP-700°C	28	7	1.41
Ps:MnP-100mW	37	19	1.64
Ps:MnP-160mW	28	20	1.25
Ps:MnP-175mW	27	17	1.23
Ps:MnP-200mW	32	20	1.44
Ps:MnP-massif-200mW	45	35	1.07

Cela est causé par les nanoagrégats de plus grande dimension qui viennent modifier ces valeurs à la hausse. Ceci pourrait aussi indiquer qu’une distribution *log-normale* n’est pas applicable à ces échantillons.

Ce tableau montre aussi que l’ordre de grandeur des dimensions entre les GaP:MnP et les Ps:MnP est semblable en ce qui a trait au diamètre effectif. La différence majeure provient de l’écart-type sur cette valeur. En effet, elle peut être de 4 ou 5 fois plus élevée pour les Ps:MnP que les GaP:MnP. Cela provient du fait que plusieurs grosses particules sont présentes dans les premiers. Bien que leur nombre ne soit pas très élevé, elles augmentent largement l’écart-type. Comme il a été remarqué sur les images TEM de la figure 2.5, le Ps:MnP-massif-200mW est beaucoup plus sphérique avec un  $l_g/l_p$  de 1.07.

### 2.2.2 Caractérisation chimique

Les analyses chimiques se basent sur les rayons-X et sur la diffraction des électrons pour déterminer la composition des échantillons. En effet, des mesures de diffraction des rayons-X (XRD *X-Ray Diffraction*), la diffraction des électrons lors de l’imagerie TEM et des analyses de dispersion en énergie (EDS *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) permettent d’identifier les éléments et la structure cristalline de ceux-ci dans l’échantillon.

La XRD envoie un faisceau d’une certaine longueur d’onde  $\lambda$  selon certains angles et détecte les angles de diffraction, s’ils existent, pour déterminer les distances interatomiques des plans cristallins. Celles-ci peuvent être trouvées avec la loi de Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.7)$$

où  $d$  est la distance interatomique entre les plans cristallins,  $n$  est l'ordre de la diffraction (un nombre entier),  $\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et le plan de diffraction (appelé  $\theta_B$  lors d'une diffraction) et  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau. Un spectre permet alors d'identifier la nature et la structure des éléments présents dans l'échantillon avec des bases de données comparatives de matériaux connus.

Les clichés de diffraction des électrons au TEM peuvent donner de l'information sur les structures cristallines présentes à l'intérieur de l'échantillon. Des images de ces clichés peuvent être prises en plaçant le capteur CCD du TEM au plan focal des électrons. La figure résultante est constituée de points formant des cercles si l'échantillon est polycristallin et que ses grains sont orientés aléatoirement. Chaque cercle, créé par le degré de liberté du positionnement aléatoire des orientations des cristaux, est caractéristique d'un plan cristallographique, comme le ferait un spectre XRD à partir de loi de Bragg. Il est à noter que si deux raies étaient très proches une de l'autre, on verrait plutôt un anneau à cause de la moindre résolution et de l'élargissement des points.

Pour l'EDS, les rayons-X émis par l'échantillon lors d'une mesure de TEM ou SEM sont analysés. En effet, l'énergie de ces derniers sont caractéristiques des éléments que rencontrent les électrons lors de la microscopie. Les électrons émis par l'appareil excitent ceux des atomes. Lors de la relaxation vers des niveaux désexcités, des rayons-X sont émis à des longueurs d'onde (énergies) caractéristiques pour chaque atome. En comparant le spectre des rayons-X recueilli par le détecteur du TEM, la composition de l'échantillon est alors connue grâce à des bases de données.

### **Spectre XRD des couches minces de MnP sur du verre**

Afin de se convaincre que la phase présente du mixte de manganèse et de phosphore sur le verre déposé par MOCVD est bel et bien du MnP, un spectre XRD a été pris à angle-rasant. La technique dans cette condition est justifiée par le dépôt d'une couche mince, donc renvoyant moins de signal. Avec un angle d'incidence presque parallèle à la surface, le faisceau sonde plus de matériel. La raie choisie est la  $K_\alpha$  du cuivre,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , avec un angle d'incidence de  $1^\circ$  et une fente de 15 mm. La figure 2.7 montre le résultat.

Selon les bases de données JCPDS, les pics d'intensité correspondent bien à ceux du MnP. L'analyse comparative avec des spectres pour des compositions  $Mn_2P$  ainsi que  $Mn_xO_y$  a été faite, mais aucun de leurs spectres peuvent être confondus avec ceux de la figure 2.7. Si ces phases sont présentes dans la couche mince, elles y sont en très faible quantité et peuvent être considérées comme négligeables, puisque la limite de détection de l'appareil est de moins de 5 %. De plus, les intensités relatives, comparées au spectre théorique sur la même figure, montre que les grains sont orientés aléatoirement. En effet, si une direction avait été

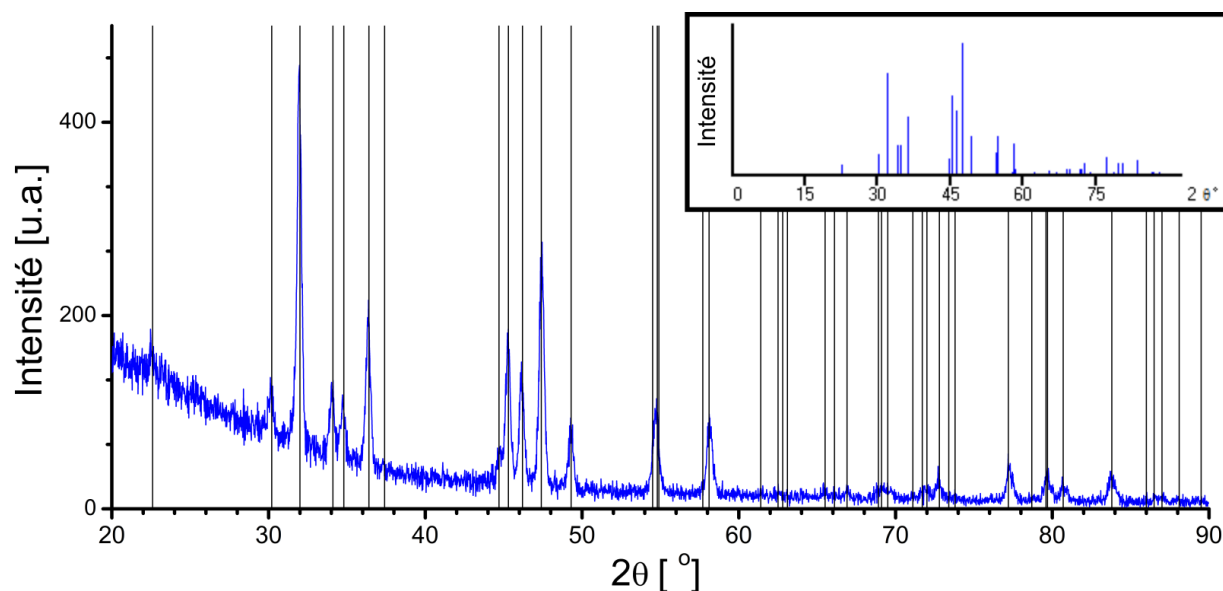


Figure 2.7 Spectre XRD d'une couche mince de MnP crue sur du verre à 600 °C. Le spectre théorique du haut, provenant de la base de données JCPDS (#78-0029), montre les intensités relatives que devrait avoir un échantillon sous forme de poudre orientée aléatoirement.

préférentielle, certains pics ne seraient pas présents tandis que d'autres seraient beaucoup plus intenses.

Il est à noter que des essais ont été faits pour mesurer le spectre XRD des différents échantillons de Ps:MnP. Cependant, ceux-ci ne se sont pas avérés utiles puisque le signal du MnP n'est pas assez intense pour pouvoir analyser les pics. En effet, les rayons-X rencontrent beaucoup de polystyrène, ce qui les diffuse avant d'atteindre les nanoagrégats. La même chose se produit avec ceux pouvant être diffractés lors de leurs sorties de l'échantillon. Le résultat est alors des pics cachés dans un bruit de fond très intense, ne permettant pas d'en tirer des conclusions. Il faut alors se tourner vers l'analyse de dispersion en énergie pour pouvoir déterminer la composition.

### Diffraction au TEM des nanoagrégats avant l'inclusion

Comme le fait un spectre XRD, la diffraction des électrons lors de l'imagerie TEM permet de déterminer la structure cristalline. Cela a été fait pour les mêmes échantillons de nanoagrégats déposés sur les grilles à TEM pour l'imagerie. La figure 2.8 présente le cliché de diffraction des nanoagrégats résultant de l'ablation d'une couche mince de MnP avec une puissance laser de 100 mW.

Sur cette dernière figure, les quatre cercles, ou anneaux, les plus apparents sont identifiés. Ceux-ci correspondent assez bien à des distances interplanaires présentes dans le MnP

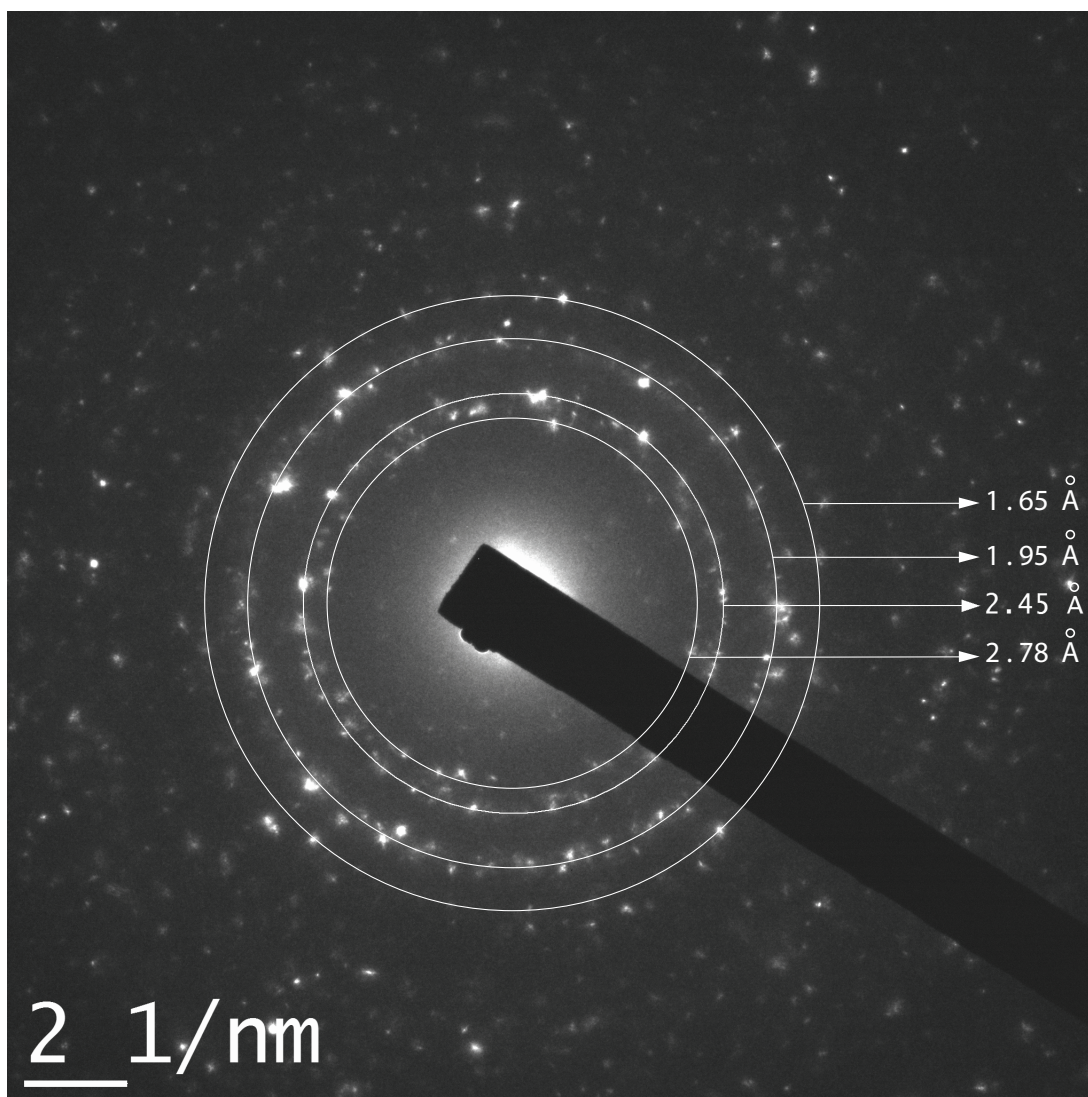


Figure 2.8 Cliché de diffraction au TEM des nanoagrégats résultant de l'ablation des couches minces de MnP déposées sur verre pour une puissance laser de 100mW avec les distances interplanaires correspondant aux cercles les plus apparents.

provenant de la base de données JCPDS (#78-0029). Le tableau 2.2 présente les plans correspondant ainsi que les distances interplanaires les plus intenses du  $\text{Mn}_2\text{P}$  (selon la base de données JCPDS #00-002-1027).

Il est à noter que la résolution n'est pas assez précise pour affirmer hors de tout doute qu'aucune trace d'oxyde ou de  $\text{Mn}_2\text{P}$  n'est présente. De plus, les cercles analysés sont des anneaux expérimentaux, ce qui ajoute à l'incertitude. Malgré cela, on peut voir que les anneaux les plus intenses ne correspondent pas aux distances interplanaires les plus intenses du  $\text{Mn}_2\text{P}$ .

Tableau 2.2 Correspondance entre les plans du MnP et les anneaux de diffraction au TEM du Ps:MnP-100mW

Anneaux de diffraction	Plans du MnP et distances théoriques	Plans les plus intenses du Mn <sub>2</sub> P
1.65 Å	(221) 1.671 Å (301) 1.676 Å	(401) 1.231 Å (212) 1.307 Å
1.95 Å	(121) 1.916 Å (220) 1.966 Å	(310) 1.462 Å (002) 1.728 Å
2.45 Å	(120) 2.403 Å (111) 2.469 Å	(210) 1.992 Å (201) 2.100 Å
2.78 Å	(101) 2.797 Å	(200) 2.640 Å

### Spectre EDS des nanoagrégats avant l'inclusion

La nature chimique des éléments présents dans un échantillon peut aussi être vérifiée lors d'une mesure TEM si l'appareil contient un système EDS. Cela a été fait pour tous les échantillons ablatés déposés sur les grilles. Les résultats sont des spectres en énergie dont les pics sont analysés directement par le logiciel de l'appareil. La figure 2.9 est un spectre EDS pour une couche mince de MnP sur verre ablatée avec une puissance de 200 mW. La tension d'accélération des électrons est de 200 kV.

Sur cette dernière figure, la provenance de chaque pic est automatiquement déterminée par le logiciel d'analyse. Il est à noter que le spectre arrête à 10 keV puisque les premières raies de la grande majorité des éléments se retrouve sur cette plage. On peut remarquer des pics intenses de Mn et de P ainsi que de Cu et de C. Ces deux derniers proviennent de la grille qui est utilisée pour l'imagerie. En effet, elle est composée d'une structure rigide de cuivre recouverte d'un film de carbone. Il est donc normal de retrouver ces éléments dans le spectre. Il est à noter qu'aucun signal d'oxygène n'est présent, bien que les nanoparticules ont été exposées à l'air. La limite de détection de l'appareil est d'environ 0.1 à 0.5 % massique. Ceci montre que le phénomène d'oxydation n'apparaît pas jusqu'à cette étape de fabrication, soit juste avant le début de l'évaporation sur la plaque chauffante.

Les résultats de la mesure EDS indiquant la présence de Mn et de P ne permettent que difficilement de connaître la proportion relative de ces deux éléments ou la structure cristalline (formule chimique) de l'échantillon. En effet, le logiciel utilisé nécessite plusieurs hypothèses et approximations pour déterminer si l'échantillon contient du MnP plutôt que du Mn<sub>2</sub>P, ce qui n'a donc pas été fait pour cette étude. Néanmoins, il est possible d'affirmer, avec tous les

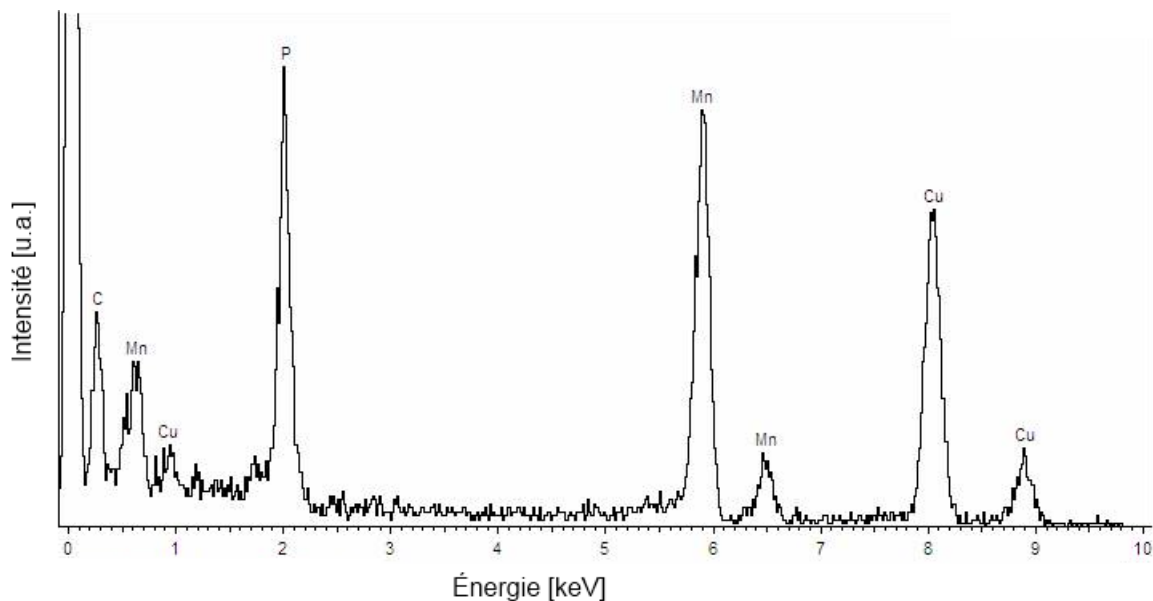


Figure 2.9 Spectre EDS d'une couche mince de MnP sur du verre ablatée avec une puissance de 200 mW.

autres spectres pour les autres puissances (non-montrés) que les nanoagrégats sont constitués de manganèse et de phosphore. De plus, l'analyse des rayons-X émis au TEM semble indiquer la présence de MnP plutôt que de  $\text{Mn}_2\text{P}$ . Il sera vu au chapitre suivant que les propriétés magnétiques sont aussi consistantes avec cette interprétation.

## 2.3 Résumé

Afin de rappeler les méthodes de fabrication ainsi que de caractérisation, la figure 2.10 présente celles-ci de manière chronologique. De plus, elle présente l'information pertinente pouvant en ressortir à chaque étape. Le tableau 2.3 résume les caractéristiques des échantillons étudiés et leur attribue leur nomenclature respective. Ils sont donc triés en 6 catégories d'échantillon, soit le massif, les GaP:MnP, les couches minces (CM) de MnP sur GaP, les CM de MnP sur verre, les Ps:MnP et finalement le Ps:MnP-massif. Chacun des groupes est expliqué dans le tableau.

En conclusion, les méthodes de caractérisation, images TEM et SEM ainsi que les spectres XRD et EDS, montrent que les échantillons sont constitués de particules de MnP. D'après la précision des appareils utilisés, le  $\text{Mn}_2\text{P}$  et l'oxydation sont négligeables. Pour les différentes puissances d'ablation, les diamètres effectifs des nanoagrégats résultant ont été mesurés ainsi que leurs écarts-type. La morphologie et la composition des échantillons étant maintenant connus, le prochain chapitre s'attarde sur la caractérisation magnétique.

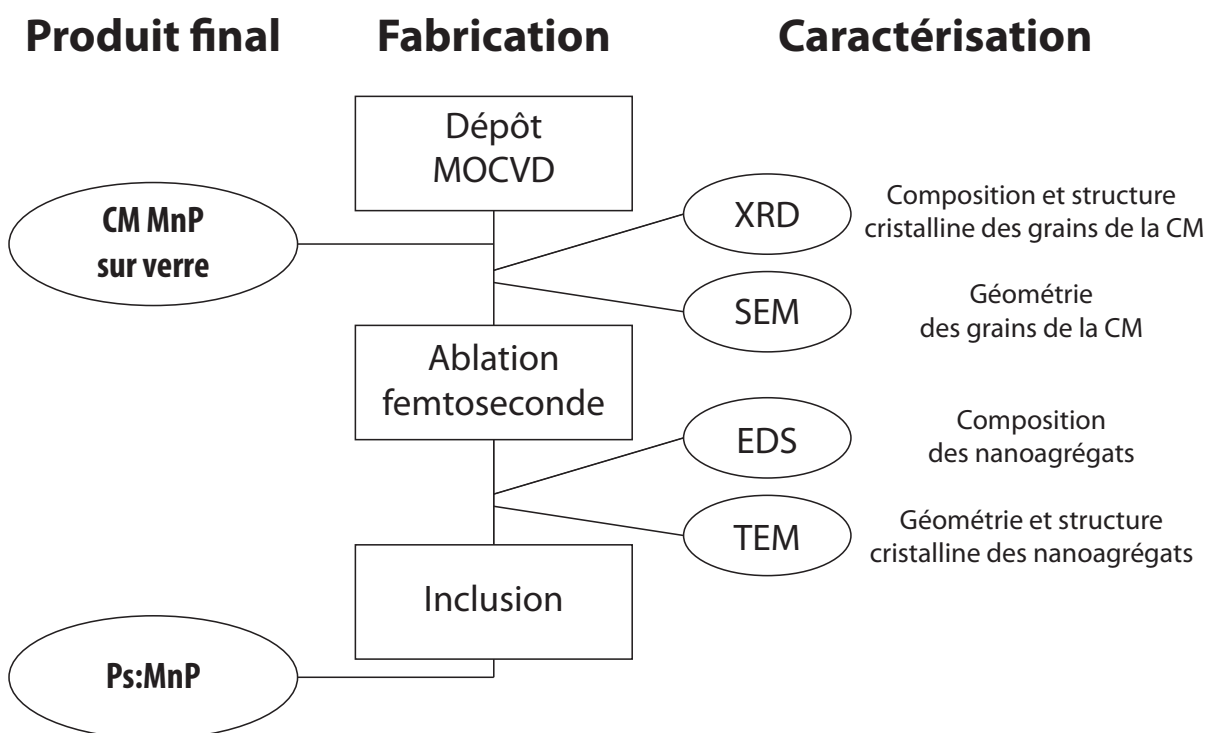


Figure 2.10 Résumé des méthodes de fabrication et de caractérisation.

Tableau 2.3 Description et nomenclature de tous les échantillons présents dans cette étude

Monocristal de MnP			
<i>Échantillon</i>	<i>Dimension</i>	<i>Commentaire</i>	
MnP massif	$3 \times 1/2 \times 1/2$ mm	Fourni par l'Université Carnegie Mellon	
Nanoagrégats de MnP imbriqués dans une matrice de GaP sur un substrat de GaP(001)			
<i>Échantillon</i>	<i>T de croissance</i>	<i>d<sub>sph</sub>±s.d.</i>	<i>Commentaire</i>
GaP:MnP-600°C	600 °C	19 ± 5 nm	Orientations cristallines préférentielles
GaP:MnP-650°C	650 °C	24 ± 6 nm	
GaP:MnP-700°C	700 °C	28 ± 7 nm	
Nanoagrégats de MnP encastrés dans une matrice de polystyrène fait à partir de l'ablation d'une couche mince de MnP sur verre			
<i>Échantillon</i>	<i>Puissance laser</i>	<i>d<sub>sph</sub>±s.d.</i>	<i>Commentaire</i>
Ps:MnP-100mW	100 mW	37 ± 19 nm	Orientations cristallines aléatoires
Ps:MnP-160mW	160 mW	28 ± 20 nm	
Ps:MnP-175mW	175 mW	27 ± 17 nm	
Ps:MnP-200mW	200 mW	32 ± 20 nm	
Nanoagrégats de MnP encastrés dans une matrice de polystyrène fait à partir de l'ablation d'un monocristal de MnP			
<i>Échantillon</i>	<i>Puissance laser</i>	<i>d<sub>sph</sub>±s.d.</i>	<i>Commentaire</i>
Ps:MnP-massif-200mW	200 mW	45 ± 35 nm	Orientations cristallines aléatoires
Couche mince de MnP polycristalline sur un substrat de GaP(001)			
<i>Échantillon</i>	<i>T de croissance</i>	<i>Commentaire</i>	
CM MnP sur GaP-550°C	550 °C	Orientations cristallines préférentielles	
CM MnP sur GaP-600°C	600 °C		
CM MnP sur GaP-650°C	650 °C		
CM MnP sur GaP-700°C	700 °C		
Couche mince polycristalline de MnP sur un substrat de verre			
<i>Échantillon</i>	<i>T de croissance</i>	<i>Commentaire</i>	
CM MnP sur verre	600 °C	MnP sous forme de “nanogéodes” avec orientations cristallines aléatoires	



## CHAPITRE 3

### ÉTUDE MAGNÉTOMÉTRIQUE DE LA TRANSITION DE PHASE FERROMAGNÉTIQUE/PARAMAGNÉTIQUE

Les détails concernant l'analyse des données expérimentales servant à cette étude se retrouvent dans ce chapitre. La transition de phase entre les états ferromagnétique et paramagnétique est complexe et les variables l'affectant sont nombreuses. Dans l'état ferromagnétique le matériau manifeste une aimantation spontanée. La définition de cette aimantation devient plutôt floue lorsque les dimensions du matériau sont réduites à l'extrême. En effet, pour avoir une aimantation spontanée dans un solide massif, il doit exister un ordre ferromagnétique sur une longueur de corrélation considérée infinie. Lors de la transition, lorsqu'on augmente la température, cette longueur rapetisse rapidement jusqu'à zéro dans la phase paramagnétique. Il existe donc un petit intervalle de température au dessus de la température de transition  $T_C$  pour lequel le matériau présente de petits volumes à l'intérieur desquels les moments magnétiques atomiques sont fortement corrélés. En pratique, les échantillons mesurés sont de taille finie, ce qui est en principe inconsistant avec la définition du ferromagnétisme qui demande une longueur de corrélation infinie. De plus, pour des nanoparticules dont la taille peut être comparable à la longueur de corrélation, l'observation de la transition peut être ambiguë. Il est donc très difficile de déterminer une température exacte pour la transition de phase indépendamment de la taille et de la forme réduite des nanoagrégats.

Ce chapitre présente donc plusieurs méthodes afin de déterminer la température de Curie  $T_C$  des échantillons. Les techniques considérées dans ce travail se basent sur différentes approches à la température de la transition de phase des matériaux ferromagnétiques, mais tous requièrent le même instrument, soit un magnétomètre. Les méthodes présentées sont dans l'ordre celle du point d'inflexion, de Smith, de Arrott, de l'aimantation spontanée apparente et de l'effet magnétocalorique. L'instrument de mesure est un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM *Vibrating Sample Magnetometer*), dont le fonctionnement et le traitement des données recueillies sont présentés à la section 3.2.

#### 3.1 Définitions préliminaires

Il convient de définir les propriétés principales des matériaux magnétiques avant de s'attarder aux procédures expérimentales. Ces définitions seront nécessaires lors de l'explication des méthodes de détermination de  $T_C$  ainsi que pour la discussion des résultats. Pour le

reste de cette section, une notation vectorielle est utilisée (vecteurs en gras). Les variables apparaissant sans signe vectoriel représentent la grandeur de celles-ci ou tout simplement un scalaire. L'aimantation  $\mathbf{M}(\mathbf{H}, T)$  définit le moment magnétique par unité de volume sur un petit volume ponctuel d'un domaine magnétique.  $\mathbf{H}$  est le champ magnétique à cet endroit. En particulier, l'aimantation spontanée  $M_s$  désigne l'aimantation à champ nul,

$$M_s = |\mathbf{M}(0, T)|, \quad (3.1)$$

dont la valeur à  $T = 0$  correspond à l'aimantation à la saturation

$$M_0 = |\mathbf{M}(0, 0)| \quad (3.2)$$

ou alternativement à l'aimantation absolue. La courbe de  $M_s(T)$  permet la détermination de  $T_C$ , comme montré schématiquement par la courbe solide à la figure 3.1. En général,  $M_s(T) \approx M(H, T)$ , pour des valeurs raisonnables de  $H$ , sauf au voisinage de  $T_C$ .

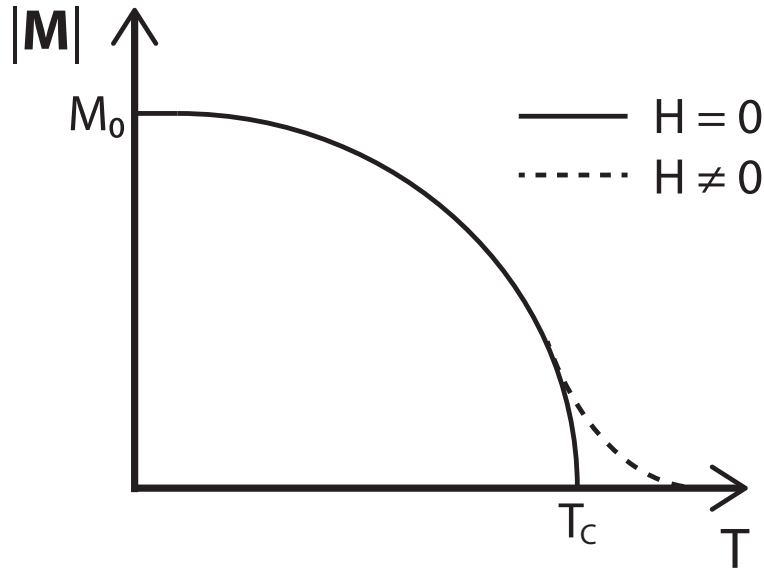


Figure 3.1 Diagramme illustrant la norme de l'aimantation en fonction de la température pour un matériau ferromagnétique typique.

Plusieurs modèles permettent de prédire le comportement de la norme de l'aimantation en fonction de la température et du champ appliqué. Le plus connu est probablement celui du champ moyen. Dans celui-ci, le comportement de la figure 3.1 peut être décrit à l'aide d'une fonction de Brillouin (Cullity et Graham, 2008, p.121)

$$M(H, T) = M_0 B_J \left( \frac{\mu_0 \mu_B g J}{k_B T} (H + \lambda M) \right), \quad (3.3)$$

où  $B_J$  est la fonction de Brillouin,  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide,  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr,  $g_J$  est le facteur de Landé,  $J$  est le moment cinétique quantique,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $\lambda$  est la constante du champ moléculaire de Weiss. L'équation 3.3 est une équation transcendante pour  $M(H, T)$  qui peut être résolue numériquement. Puisque  $H$  et  $M$  représentent des champs locaux colinéaires, ils sont ici représentés par des scalaires. La fonction de Brillouin est

$$B_J(x) = \left(\frac{2J+1}{2J}\right) \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right). \quad (3.4)$$

Pour une valeur de  $J = 1/2$ , la fonction de Brillouin est une tangente hyperbolique, ce qui implique donc que pour  $g_J = 2$

$$M(H, T) = M_0 \tanh\left(\frac{\mu_0 \mu_B (H + \lambda M)}{k_B T}\right). \quad (3.5)$$

Pour un champ magnétique  $H$  nul,  $M$  est égale à l'aimantation spontanée  $M_s$ . Dans ce cas, l'équation précédente devient

$$M_s/M_0 = \tanh\left(\frac{\mu_0 \mu_B \lambda M_s}{k_B T}\right). \quad (3.6)$$

Il est aussi possible, selon la théorie du champ moyen, de déterminer le comportement de l'aimantation au-delà de  $T_C$ . On modélise alors généralement la susceptibilité  $\chi$  ou bien son inverse  $\chi^{-1}$ . Par définition,  $\chi = M/H$  et diverge vers une valeur infinie pour  $T = T_C$ . Le comportement théorique à partir du champ moléculaire est illustré par la figure 3.2. Les comportements de  $M$  et de  $\chi$  très près de  $T_C$  et à champ nul peuvent être décrites par les lois de puissance

$$M \sim \left(-\frac{T - T_C}{T_C}\right)^\beta \quad (3.7)$$

et

$$\chi \sim \left|\frac{T - T_C}{T_C}\right|^{-\gamma}, \quad (3.8)$$

dont la théorie du champ moyen prédit des valeurs de  $\beta = 1/2$  et  $\gamma = 1$ .

L'aimantation mesurée expérimentalement à l'aide d'un magnétomètre correspond à la composante en direction du champ de la moyenne spatiale de l'aimantation sur le volume de l'échantillon,

$$M_{exp} = \langle \mathbf{M} \rangle \cdot \frac{\mathbf{H}_0}{|\mathbf{H}_0|}, \quad (3.9)$$

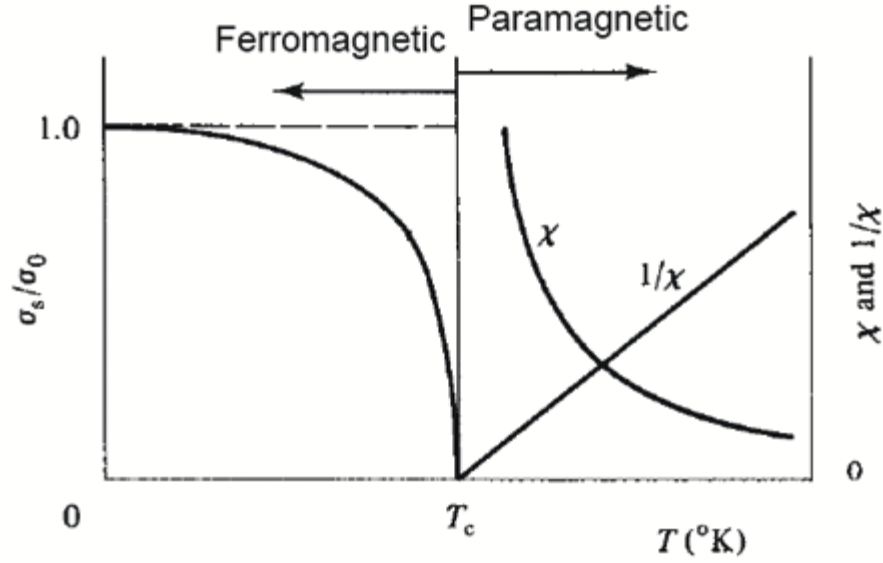


Figure 3.2 Comportement théorique selon le modèle du champ moyen d'un matériau ferromagnétique près de la température de Curie.  $\sigma_s/\sigma_0$  est l'aimantation spontanée normalisée ( $M_s/M_0$ ). Image adaptée de la ref. (Cullity et Graham, 2008, p.126).

où

$$\langle \mathbf{M} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{M}(\mathbf{r}) d^3r \quad (3.10)$$

et  $\mathbf{H}_0$  est le champ magnétique appliqué.  $\mathbf{H}_0/|\mathbf{H}_0|$  est la direction du champ appliqué et peut être représentée par  $\hat{\mathbf{h}}$ .

La figure 3.3 illustre une courbe d'hystérésis expérimentale typique, soit l'aimantation moyenne en fonction du champ magnétique appliqué  $B_0$  où

$$B_0 = \mu_0 H_0. \quad (3.11)$$

Il est important de noter ici que  $H_0$  est distinct de  $H$  utilisé jusqu'à maintenant. Ce point sera discuté plus tard en lien avec l'équation 3.13. On peut retirer plusieurs quantités mesurables d'une telle courbe d'aimantation.

L'aimantation rémanente

$$M_r = M_{exp}(0, T) = \langle \mathbf{M}(0, T) \rangle \cdot \hat{\mathbf{h}} \quad (3.12)$$

est le moment magnétique net par unité de volume que conserve l'échantillon dans sa phase ferromagnétique lorsqu'un champ suffisamment élevé pour le saturer lui est appliqué puis retiré. Si le champ continue d'être augmenté, l'aimantation augmentera lentement et asymp-

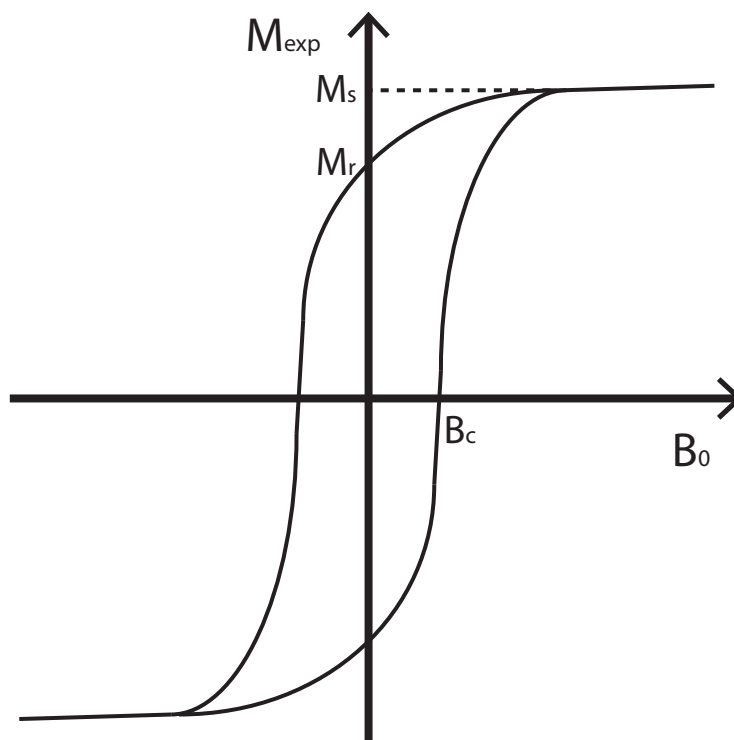


Figure 3.3 Courbe d'hystérésis typique pour une température  $T < T_C$ .

totiquement vers la valeur de l'aimantation spontanée  $M_0$  mesurée pour une température de 0 K. La valeur du champ magnétique appliqué pour laquelle l'aimantation est nulle après avoir été saturée est nommée champ coercitif  $B_c$ . On parle alors de la coercivité du matériau. Il est très important de comprendre qu'un matériau magnétique possède une histoire, c'est-à-dire que son état précédant influence ses états présent et futurs lors de l'application d'un champ magnétique. Par exemple, il n'est pas possible de mesurer l'aimantation rémanente si l'échantillon n'était pas préalablement amené à saturation. Il faut donc toujours commencer une expérience en amenant le matériau dans un état connu afin de pouvoir en tirer des conclusions. Pour ce faire, il est possible de saturer l'échantillon ou bien d'annuler son moment magnétique. Cela peut se faire en chauffant le matériau au dessus de sa température de Curie, pour le rendre paramagnétique et de n'appliquer aucun champ. Lorsque la température redescend sous  $T_C$ , le matériau n'aura aucune aimantation pour une mesure à champ nul (le matériel est désaimanté).

La désaimantation résulte du fait qu'un échantillon magnétique se divise en général en plusieurs domaines afin de minimiser son énergie. En effet, il est plus favorable de créer des zones dans le matériau dont la direction de l'aimantation n'est pas la même afin de confiner le plus possible les lignes de flux magnétique à l'intérieur de l'échantillon, ce qui modifie l'allure de la courbe d'hystérésis. Le processus d'aimantation passe alors par plusieurs étapes

correspondant à différentes susceptibilités  $\chi = M/H$ . Celles-ci proviennent du mouvement des parois de domaine ( $\chi_{dw}$ ), de la rotation de l'aimantation ( $\chi_{rot}$ ) et de l'induction ( $\chi_{ind}$ ) comme illustré à la figure 3.4. Dans une situation expérimentale réelle, il peut y avoir un certain recouvrement entre ces trois mécanismes, surtout près de la température de Curie.

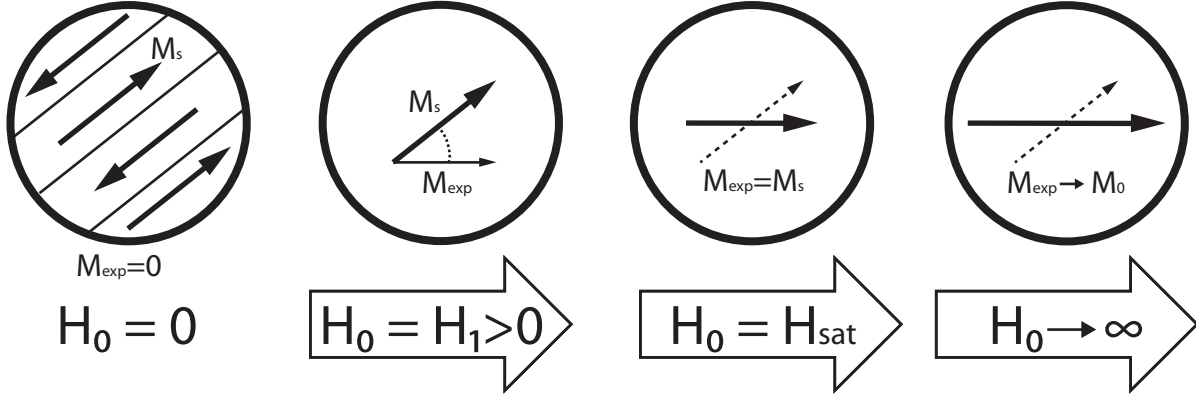


Figure 3.4 Schéma du processus d'aimantation d'un échantillon ferromagnétique multidomaine. La flèche en pointillée indique l'axe cristallographique facile d'aimantation du matériau.  $H_1$  est défini comme le champ nécessaire pour supprimer les domaines tandis que  $H_{sat}$  est le champ pour compléter la rotation de l'aimantation.

Les domaines entraînent donc que l'aimantation mesurée expérimentalement ne suit pas une courbe décrite par l'équation 3.3. On doit appliquer un champ magnétique pour supprimer ceux-ci et admettre que  $M_s \approx |\mathbf{M}(H_{sat})|$ , ce qui n'est pas vrai lorsque la température s'approche de  $T_C$  puisque l'induction n'est pas négligeable même pour de petits champs.

Une autre difficulté pour la comparaison entre l'expérience et la théorie est que le champ magnétique interne  $\mathbf{H}$  dans un échantillon n'est pas égal au champ appliqué  $\mathbf{H}_0$ . Un champ dipolaire lié à l'aimantation donne lieu au phénomène appelé désaimantation. En étant aimanté, le matériau ferromagnétique produit lui-même un champ dont les lignes de flux s'opposent partiellement à  $\mathbf{H}_0$ . Pour un échantillon multidomaine de forme ellipsoïdale avec un champ appliqué selon un axe magnétique principale, le champ interne  $\mathbf{H}$  à l'intérieur de l'échantillon est

$$H = H_0 - NM, \quad (3.13)$$

où  $N$  le facteur de désaimantation. On adopte ici une notation scalaire puisque  $\langle \mathbf{M} \rangle$  est parallèle à  $\mathbf{H}_0$ . Un axe magnétique principal est défini par une direction préférentielle de l'aimantation dans le cristal. En particulier, pour un échantillon idéal sans défaut pour lequel la susceptibilité associée au déplacement des parois de domaine est théoriquement infinie, la courbe d'aimantation ne présente pas d'hystérésis comme le montre la figure 3.5. Dans ce

cas, on a

$$M = \chi_{dw} (H_0 - NM) \quad (3.14)$$

et donc

$$M = \underbrace{\left[ \frac{\chi_{dw}}{1 + N\chi_{dw}} \right]}_{\chi_{exp}} H_0. \quad (3.15)$$

Lorsque  $\chi_{dw}$  tend vers l'infini, on mesure une susceptibilité  $\chi_{exp}$  égale à  $1/N$ . Il est à noter que  $N$  dépend de la forme de l'échantillon ainsi que de la direction du champ magnétique appliqué.

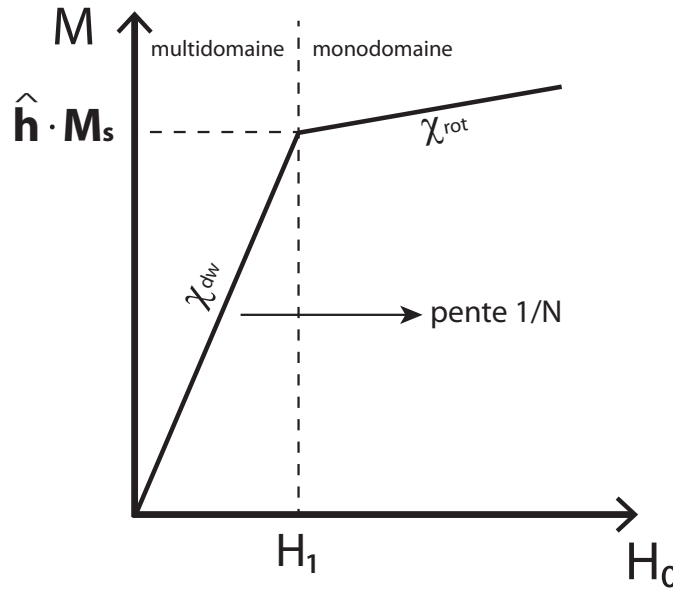


Figure 3.5 Schéma d'une courbe d'aimantation typique d'un échantillon ferromagnétique multidomaine.

On peut voir deux sections dans la courbe d'aimantation de la figure 3.5. La première, pour  $0 < H_0 < H_1$ , il s'agit du déplacement des parois de domaine et donc de la susceptibilité  $\chi_{dw}$ . La deuxième, dont le champ appliqué est supérieur à  $H_1$ , est caractéristique de la rotation de la direction de  $\mathbf{M}$  pour s'aligner selon  $\mathbf{H}_0$  avec la susceptibilité  $\chi_{rot}$ . Dans le cas particulier où  $H_0 < H_1$ , on a  $H = H_0 - NM$  et  $M = H_0/N$ . Cela veut donc dire que le champ interne est nul ( $H = 0$ ). Lorsque  $H_0 = H_1$ , alors l'échantillon est monodomaine et le champ interne est nul. Il est donc possible, si on connaît la direction de l'aimantation relative au champ appliqué, de retrouver l'aimantation spontanée puisque  $M_{exp}(H_1, T) = \mathbf{M}_s \cdot \hat{\mathbf{h}}$ .

Dans le cas d'une nanoparticule dont la dimension est assez réduite pour être monodomaine jusqu'à la température de Curie, que l'hypothèse d'un renversement cohérent est faite et que la courbe d'aimantation suit un modèle de Stoner-Wohlfarth,  $M$  vs  $H$  dépend de l'anisotropie magnétique de la particule et de l'orientation du champ par rapport à celle-ci. Plus de détails sont donnés dans la référence (Lacroix, 2010, p.36). Puisqu'il n'y a pas de déplacement des parois de domaine, car il n'en existe pas,  $M_{exp}(0, T) = \mathbf{M}_s \cdot \hat{\mathbf{h}}$ . En appliquant un champ, l'aimantation s'oriente graduellement selon l'anisotropie du cristal. Pour un échantillon contenant plusieurs particules de ce type, le comportement est décrit à la sous-section 3.3.4.

Pour les particules dont les dimensions sont encore plus petites, la température peut causer des sauts de l'orientation de l'aimantation entre les deux positions d'équilibre sur l'axe facile, la direction du réseau cristallin énergiquement favorable pour l'alignement de  $M_s$ , dans un court laps de temps. Si le temps requis pour effectuer un renversement est plus court que le temps d'une mesure expérimentale, l'aimantation détectée sans champ appliqué sera nulle. Avec un champ non-nul, le comportement des nanoparticules dans l'état superparamagnétique ressemble à celui du matériau dans la phase paramagnétique. En absence d'un champ magnétique externe, la durée de vie d'un état est décrite par l'équation

$$\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{KV}{k_B T} \right), \quad (3.16)$$

où  $\tau$  est le temps moyen pour que l'aimantation saute d'une orientation à une autre,  $\tau_0$  est le temps d'essai (typiquement  $10^{-9}$  s (Coey, 2010, p.296)) et  $K$  est la constante d'anisotropie, une propriété du matériau. Le produit  $KV$  représente donc l'énergie de la barrière que doit surmonter l'aimantation pour se renverser en l'absence de champ appliqué. En augmentant  $T$  et en diminuant  $V$  sous un volume  $V_c(T)$  critique, une nanoparticule devient superparamagnétique si  $\tau$  devient inférieur au temps moyen d'une mesure expérimentale, généralement de 100 s. Dans le cas d'un ensemble de particules superparamagnétiques orientées aléatoirement, l'aimantation peut s'écrire

$$M = M_s L \left( \frac{\mu_0 M_s V H}{k_B T} \right), \quad (3.17)$$

où  $L(x)$  est la fonction de Langevin, la limite classique de la fonction de Brillouin, décrite par

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}. \quad (3.18)$$

Comme il a été mentionné précédemment, l'aimantation spontanée s'annule à la tempéra-



ture de la transition de phase ferromagnétique/paramagnétique. Il est important de rappeler que cette interaction entre les spins doit être à longue portée afin d'être considérée comme étant un état ferromagnétique. En effet, il est possible de posséder une interaction avec les quelques voisins plus près, mais ceci constitue une interaction à courte portée. Lors d'une mesure expérimentale de  $M_s$  et de  $\chi^{-1}$ , il est rare que la théorie du champ moyen soit respectée, en particulier que les exposants critiques  $\beta \neq 1/2$  et  $\gamma \neq 1$ . De plus, l'extrapolation de la région linéaire des données afin de trouver  $T_C$  donnent deux valeurs différentes selon le cas, soit ce qu'on appelle la température de Curie ferromagnétique  $\theta_f$  ou paramagnétique  $\theta_p$  selon le cas.

Une mesure typique est schématisée sur la figure 3.6. Sur celle-ci, on peut voir que l'aimantation spontanée ne descend pas abruptement à zéro pour arriver à  $\theta_f$ , mais présente plutôt une légère inflexion. Ceci est aussi présent pour l'inverse de la susceptibilité paramagnétique qui ne suit pas une loi de Curie-Weiss linéaire jusqu'à  $\theta_p$ . Le comportement de  $\chi^{-1}$  pour la phase paramagnétique et l'inflexion de  $M_s$  autour du point critique sont des phénomènes connus et discutés dans la plupart des livres de magnétisme, comme par exemple dans la ref. (Coey, 2010, p.162). Il est assez clair sur cette figure que la détermination de  $\theta_f$  ou de  $\theta_p$  par extrapolation des données peut être assez imprécise. En effet, ces valeurs dépendent de l'extrapolation et des données utilisées pour faire celle-ci. Cela augmente fortement les incertitudes lors de l'analyse des résultats.

L'inflexion de  $M_s$  autour de la transition de phase est expliquée dans la plupart des livres comme étant due à la difficulté expérimentale de mesurer l'aimantation spontanée en absence de champ à cause de la structure en domaines (exemple: Fiorillo, 2005, p.553). En saturant l'échantillon près de la température de Curie, le champ appliqué induit une aimantation supplémentaire, ce qui a pour effet d'estomper la transition de phase.

Une explication un peu différente de cette inflexion est donnée dans le livre (Cullity et Graham, 2008, p.127). Pour ces auteurs, ayant un différent point de vue, celle-ci est causée par une interaction à courte portée par des groupes de spins (*spin clusters*) pour des températures supérieures à  $T_C$ . Le matériau est donc dans un état paramagnétique, mais peut présenter une rémanence à cause de ces *clusters*. La présence ou absence de  $H$  reste ambiguë dans leur explication. Puisque les échantillons de la présente étude sont majoritairement constitués de nanoagrégats, il est possible que l'interaction à courte portée, au delà de  $T_C$ , soit de l'ordre de grandeur des nanoparticules.

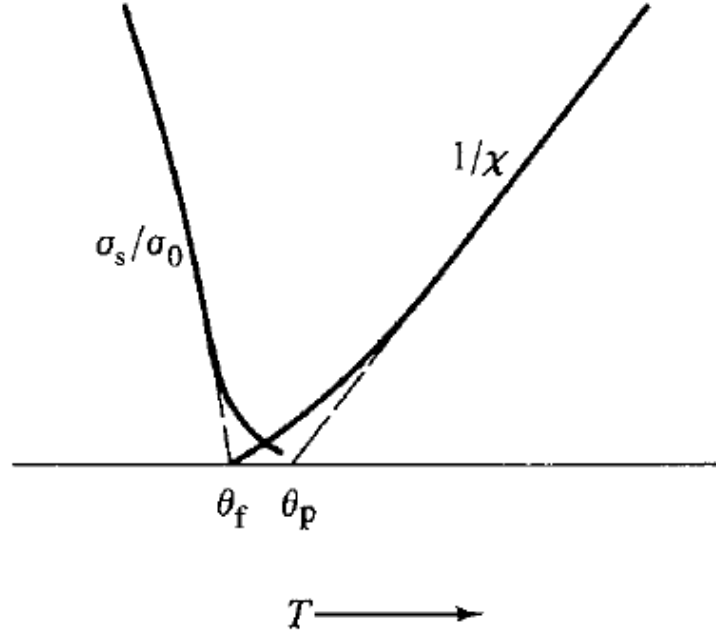


Figure 3.6 Comportement réel d'un matériau ferromagnétique près de la température de Curie.  $\sigma_s/\sigma_0$  est l'aimantation spontanée normalisée. Image tirée de la ref. (Cullity et Graham, 2008, p.126).

## 3.2 Procédure expérimentale

### 3.2.1 Fonctionnement du magnétomètre

Plusieurs types de magnétomètre permettent de mesurer l'aimantation d'un échantillon. L'instrument utilisé dans cette étude est un magnétomètre à échantillon vibrant. Il se base sur le fait que le champ magnétique alternatif créé par un échantillon oscillant induit une force électromotrice dans une bobine de détection fixe située à proximité. La tension produite est alors proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. Si on connaît le volume de l'échantillon, on peut en déduire l'aimantation (moment/volume).

Le VSM utilisé est le EV9 de la compagnie ADE Technologies. Il s'agit d'un système commercial permettant de varier l'intensité du champ appliqué, l'angle de celui-ci et la température de l'échantillon. La figure 3.7 schématise le montage. Il est principalement constitué d'un électroaimant dont le champ magnétique peut être varié entre  $-2.3$  et  $2.3$  T, de bobines de détection captant l'amplitude des champs magnétiques alternatifs les traversant, d'un système de vibration de l'échantillon, d'un système de variation de la température de  $77$  à  $900$  K et d'un système de contrôle. Plus de détails peuvent être trouvés dans la référence (Carignan *et al.*, 2008).

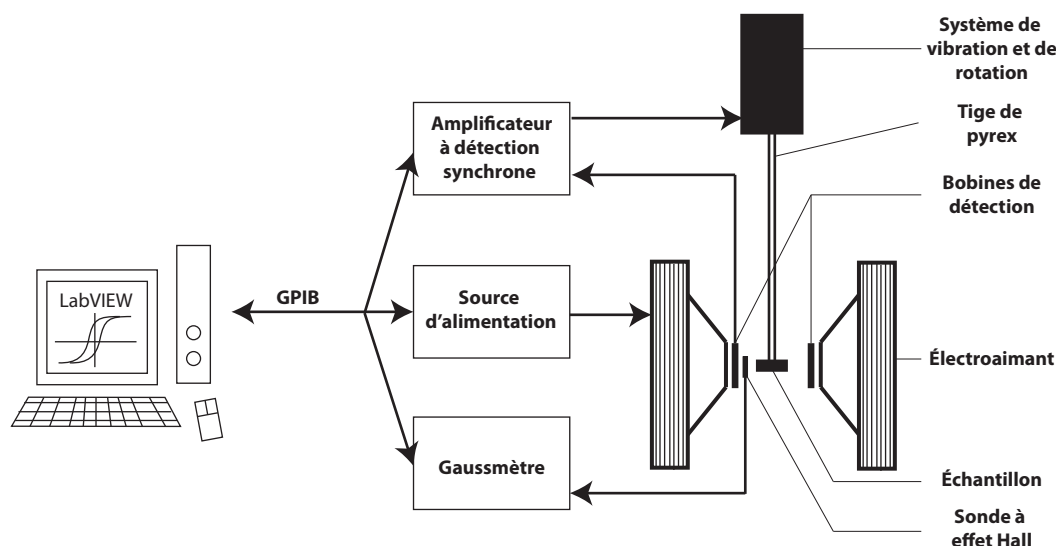


Figure 3.7 Schéma du VSM.

Ce sont les électroaimants, deux bobines en configuration Helmholtz alimentant un circuit magnétique muni d'un entrefer, qui permettent d'appliquer un champ magnétique DC sur l'échantillon. Celui-ci est fixé sur une tige de pyrex avec du ruban à coller double-face, tous deux de faible signal magnétique. La tige est insérée dans la tête de vibration laissant l'échantillon à la hauteur de détection. La position exacte est déterminée lors de la calibration, expliquée ultérieurement, grâce à trois vis micrométriques. Cette tête permet une rotation automatisée de la tige afin de varier la direction du champ magnétique relative à l'échantillon. Les oscillations causent une variation du flux magnétique passant dans les bobines de détection créant ainsi un courant AC de même fréquence que celle de la vibration dont l'amplitude est proportionnel au moment magnétique de l'échantillon. L'amplificateur à détection synchrone permet de filtrer les flux magnétiques n'étant pas à cette fréquence afin d'éliminer la majeure partie du bruit.

La température de l'échantillon peut être variée grâce à un élément chauffant et un tube de métal qui vient s'insérer autour de l'échantillon et d'une partie de la tige. On envoie dans celui-ci de l'azote gazeux refroidi ou chauffé selon le cas. Le tube de métal contient un élément chauffant et un thermocouple qui permettent une rétroaction afin de garder la température voulue constante. Ceci se fait en ajustant le courant passant dans l'élément chauffant. Une sonde à effet Hall est insérée à proximité de l'électroaimant afin de mesurer le champ magnétique DC produit par les bobines. Cette sonde est branchée à un gaussmètre et permet le contrôle actif du champ appliqué.

Tous les instruments sont branchés par connexion GPIB avec l'ordinateur de contrôle. Cela permet d'automatiser chaque procédure grâce à un programme fourni par la compagnie.

Il est donc possible de lancer une séquence de mesures automatiques impliquant plusieurs paramètres pour le même échantillon.

### 3.2.2 Calibration de l'appareil

Il est à noter que plusieurs calibrations doivent d'abord être faites avant de lancer une mesure. Les premières, devant être exécutées avant une série de mesures, se font avec un étalon de calibration, soit un disque de nickel fixé à la tige dont le moment magnétique à un certain champ est connu. Il faut d'abord positionner la tige au milieu des bobines de détection. La deuxième est de calibrer la conversion entre la force électromotrice recueillie par les bobines de détection et l'aimantation. Cela se fait en connaissant l'aimantation à un certain champ appliqué de l'échantillon de calibration de nickel. Ces calibrations en deux étapes se font à l'aide du programme fourni avec l'appareil.

D'autres calibrations non-routinières consistent à mesurer l'effet image dû à l'électroaimant ainsi que la température. Pour l'effet image, le logiciel fait la compensation par lui-même après la calibration. Pour la température, il faut d'abord calibrer l'appareil dans de l'azote liquide. La seconde étape est de tremper le thermocouple dans un mélange d'eau et de glace à l'équilibre, la solution étant alors à 0 °C. Le *offset* est alors déterminé par la température affichée par l'appareil. Tous les résultats en température doivent donc être ajustés de cette valeur, c'est pourquoi la majorité des points expérimentaux ne sont pas à des valeurs entières sur les graphiques.

### 3.2.3 Préparation de l'échantillon pour la mesure

La première étape pour mesurer l'aimantation d'un échantillon est d'abord sa préparation. Il est nécessaire de bien le nettoyer afin d'enlever toute impureté pouvant altérer les résultats. De plus, le nettoyage dépend de la nature de celui-ci. Pour les systèmes constitués de MnP et de GaP et pour le massif, il faut d'abord frotter l'échantillon avec une serviette de tissu imbibée d'abord d'acétone et ensuite avec de l'isopropanol. Dans le cas du Ps:MnP, l'acétone pourrait attaquer le polystyrène, c'est pourquoi seul un nettoyage à l'isopropanol est fait. Pour la couche mince de MnP sur du verre, le matériel déposé est si facilement décollable de la surface qu'aucun nettoyage ne peut être effectué. Il faut donc le garder dans des conditions les plus propres possibles.

Une fois le nettoyage fait, il est important de peser l'échantillon. En effet, dans plusieurs cas l'effet du substrat est non-négligeable et son signal doit être retiré lors du traitement des données. Il est donc important de connaître le poids. De plus, à des fins de comparaison, il est pratique de pouvoir normaliser l'aimantation de l'échantillon par rapport à son volume

ou bien à sa masse de MnP. Ceci a été fait pour tous les échantillons avec une balance micrométrique avant d'effectuer la mesure au VSM afin de s'assurer qu'il n'y aie pas de résidus ou de saletés supplémentaires dûs à la fixation à l'appareil.

La dernière étape de préparation est la fixation sur la tige de pyrex. Cela est toujours fait de la même manière, soit avec un bout de ruban adhésif double-face. Celui-ci résiste aux valeurs de température suffisantes pour les expériences, soit entre 77 et 330 K. Dans le cas du MnP massif, une couche supplémentaire de ruban adhésif recouvre l'échantillon afin de sécuriser sa position sur la tige, dû à son plus fort volume de matériau magnétique. Tous les échantillons ont été mesurés avec le champ appliqué parallèle au plan, soit une configuration HIP (*H In Plane*). Pour le matériau massif, le champs appliqué était selon l'axe facile, soit la direction cristalline  $c$ . Dans le cas du GaP:MnP et des couches minces de MnP sur GaP, il s'agissait de la direction cristalline  $[110]$  du substrat de GaP(001). Celle-ci est indiquée sur les échantillons lors de la fabrication.

Une fois que l'échantillon est fixé à la tige de pyrex, qu'il est propre et que sa masse est connue, la procédure est automatisée par le logiciel fourni avec le VSM. La champ magnétique appliqué, la température ainsi que l'angle peuvent être variés en créant une séquence d'instruction.

### 3.2.4 Traitement préliminaire des données d'aimantation brutes

Comme il a été mentionné auparavant, la tige de pyrex possède une susceptibilité faible, mais un volume relativement important vis-à-vis de l'échantillon ce qui donne lieu à un signal magnétique significatif. Une courbe de la tige doit donc être mesurée sans l'échantillon afin de soustraire son signal. Une autre correction doit être faite, soit celle du substrat. Le GaP, le polystyrène et le verre sont des matériaux diamagnétiques. Ceux-ci ont aussi des contributions plutôt faibles, mais comme leurs volumes sont parfois beaucoup plus importants que celui du MnP, il faut quand même retirer leur contribution. Cela se fait en mesurant préalablement leur signal magnétique massique sans MnP. Il est ensuite possible, connaissant la masse de l'échantillon, de soustraire cette contribution. Il est à noter qu'un signal diamagnétique est généralement assez constant en température et est linéaire en champ, ce qui a été vérifié, donc une seule courbe au point milieu de l'intervalle de températures est nécessaire pour cette calibration.

Dans les deux cas, soit la contribution de la tige et du substrat, le méthode de correction est assez simple. Il suffit de prendre quelques points d'aimantation en fonction du champ appliqué et d'y faire passer un polynôme. De cette manière, connaissant les coefficients des polynômes, la soustraction du signal peut se faire pour n'importe quel points expérimentaux d'un échantillon. Il a été remarqué que les signaux des substrats sont très linéaires sur toute

la gamme de champs appliqués, donc un polynôme de degré 1 est suffisant. De plus, sachant qu'il passe par zéro, seule la pente est nécessaire. Pour ce qui est de la tige, le polynôme doit être de degré un peu plus élevé, puisque que la linéarité s'estompe légèrement vers les hauts champs. Ceci peut être dû à la forme de la tige ou bien à des traces d'impuretés à l'intérieur. C'est pourquoi un polynôme de degré 5 est choisi. Il est à noter que les coefficients supérieurs au degré 1 sont plusieurs ordres de grandeur plus petits que la pente, n'amenant qu'une légère correction aux extrémités. Le tableau 3.1 présente les corrections utilisées pour plusieurs températures. À titre comparatif, la sensibilité de détection du système est de l'ordre de  $1 \text{ nAm}^2$ . Les polynômes pour la tige sont automatiquement déterminés par le programme de traitement de données écrit par l'auteur en MATLAB, tandis que ceux des substrats ne doivent être déterminés qu'une seule fois puis insérés dans le code.

Tableau 3.1 Polynômes de correction pour les substrats

Substrat	Température (K)	Polynôme ( $10^{-6} \text{ Am}^2/\text{kgT}$ )
GaP	300	-2.8697
Polystyrène	180	-10.1661
	290	-8.1532
Verre	180	-3.9745
	290	-3.5145

Il est à noter que la pente devrait normalement être plus faible à plus haute température, ce qui est le cas. De plus, les ordres de grandeur sont assez similaires. Connaissant ceux-ci, il est alors possible de faire le traitement des courbes d'hystérésis recueillies par le VSM. Un autre point à mentionner est que puisque le polystyrène ne sert qu'à contenir le MnP, sa contribution est minime comparativement au signal du MnP dans le Ps:MnP. Ceci est justifié par le fait qu'il n'y a pas de substrat comparativement au GaP:MnP. Cependant, la contribution a été soustraite quand même bien qu'il ne s'agissait que d'une fraction de pourcentage par rapport à l'hystérésis complète. Dans le cas du GaP:MnP et des couches de MnP sur verre et sur GaP, la contribution du substrat est très importante. La figure 3.8 présente les étapes du traitement d'une courbe d'hystérésis à 180 K d'une couche mince de MnP sur du verre.

La figure 3.8a) contient les données brutes renvoyées par le logiciel après une mesure d'une courbe d'hystérésis complète. On peut voir sur celle-ci qu'aux extrémités la pente est négative, indiquant une forte contribution diamagnétique. En soustrayant la contribution de la tige, cette pente augmente légèrement comme le montre la figure 3.8b). Il est à noter

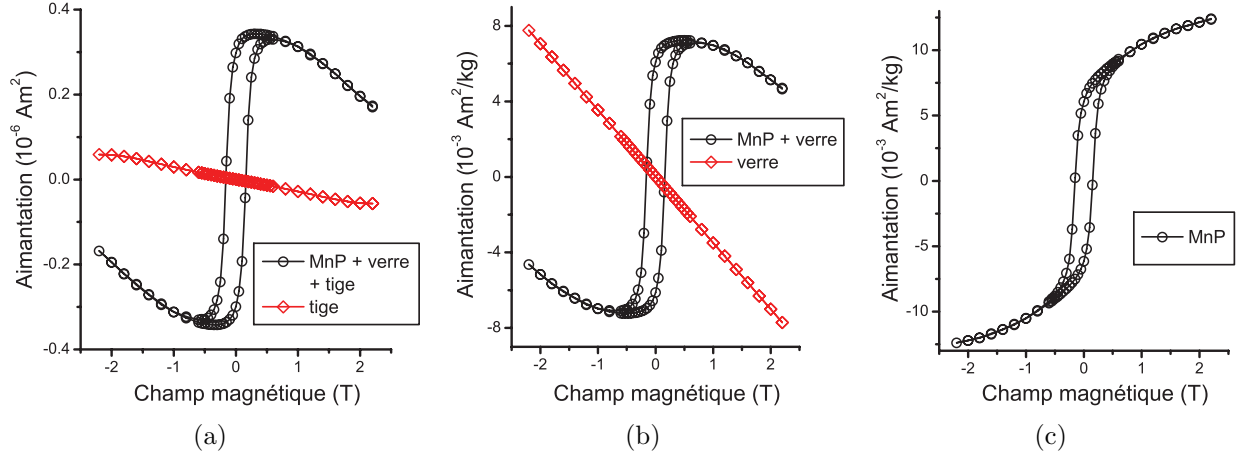


Figure 3.8 Étapes du traitement des données d'une courbe d'hystérésis à 180 K d'une couche mince de MnP sur du verre avec le VSM.

qu'à ce point, le signal est divisé par la masse de l'échantillon. Finalement, en retirant la contribution du substrat, la pente est positive, mais non-nulle. Cela montre que le MnP dans l'échantillon n'est pas encore saturé pour un champ appliqué de 2T.

### 3.3 Méthodes de détermination de la température de Curie

La détermination d'une température de Curie exacte et précise n'est pas évidente considérant les structures magnétiques de MnP étudiées. En effet, comme il s'agit de très petites particules de MnP, les effets de taille sont importants, dont le phénomène de superparamagnétisme. De plus, la distribution de taille est parfois large et entraîne alors un mélange de particules superparamagnétiques, monodomaines et multidomaines ferromagnétiques. Comme il sera vu ultérieurement sur les graphiques de l'aimantation spontanée en fonction de la température, le mélange des différents effets entraîne que la transition de phase ne semble pas se produire abruptement comme il est observé pour les matériaux massifs. Ceci complique grandement la tâche de la détermination de  $T_C$ .

Il existe différentes méthodes d'analyse des données expérimentales pour déterminer la température de Curie dans les échantillons massifs. Quelques unes seront utilisées malgré les difficultés énumérées précédemment. Les prochaines sous-sections expliquent ces techniques et montrent des exemples de mesure pour plusieurs échantillons.

#### 3.3.1 Méthode du point d'inflexion

Cette première méthode consiste à analyser une courbe d'aimantation avec un champ appliqué en fonction de la température pour y trouver le point d'inflexion. Le champ doit être

suffisamment grand pour faire disparaître la structure multidomaine afin que l'aimantation moyenne se rapproche de l'aimantation spontanée. Un point d'inflexion survient quand la valeur absolue de la dérivée première est maximale et que la dérivée seconde s'annule. On admet que la température à laquelle le point d'inflexion se trouve est un bon estimé de  $T_C$ . La justification théorique de cette méthode est difficile à trouver dans la littérature. Une explication, découlant d'une expression de la section 3.3.3, est fournie en annexe. De plus, la méthode de la section 3.3.5 amène une justification plus thermodynamique du point d'inflexion situé à la température de Curie.

Pour déterminer le point d'inflexion, un polynôme de degré trois ou bien une courbe de type PCHIP (*Piecewise Cubic Hermite Interpolating Polynomial*) est ajusté à l'aide du programme MATLAB aux données expérimentales. De ce lissage, le point d'inflexion est numériquement déduit par le programme en trouvant le minimum de la pente afin de trouver la température de Curie de l'échantillon.

La figure 3.9 illustre la méthode pour le MnP massif. On peut remarquer sur cette figure que le point d'inflexion varie autour de 290 K. Cela est dû à l'induction puisque la mesure se fait près de la température de Curie. En effet, il semble que pour  $B_0 = 25$  mT que  $T_C$  soit légèrement inférieure, tandis que pour  $B_0 = 75$  mT que  $T_C$  soit légèrement supérieure. Cependant, ces différences sont de moins d'un dixième de kelvin. Afin de faire les comparaisons adéquates entre les échantillons, un champ appliqué de 50 mT a été choisi pour l'étude. Sur la figure 3.9(b), on peut remarquer que la variation de la pente n'est pas tout à fait continue. Cela provient du lissage par la méthode PCHIP et n'a pas de signification physique. Seul le minimum est important, mais cela a quand même un impact sur l'incertitude de la méthode. En effet, il n'est pas possible de déterminer une température de Curie aussi précisément à cause du comportement du lissage. Il est à noter que l'utilisation d'un polynôme de degré trois amènerait aussi une certaine incertitude puisqu'il ne serait pas aussi fidèle aux points expérimentaux. Pour ces raisons, une incertitude équivalente au pas expérimental en température, soit de  $\pm 1$  K, a été choisie.

La procédure expérimentale consiste donc à:

1. Saturer préalablement l'échantillon en appliquant un champ de 2 T;
2. Mesurer l'aimantation pour un champ  $B_0 = 50$  mT pour plusieurs températures;
3. Faire passer le meilleur lissage par les points près de l'inflexion;
4. Déterminer la température pour laquelle la valeur absolue de la pente est maximale;
5. Cette température est l'estimé de la température de Curie selon cette méthode.

La méthode du point d'inflexion est largement utilisée pour la détermination de la température de Curie. Celle-ci est caractérisée par sa facilité lors du traitement des données.



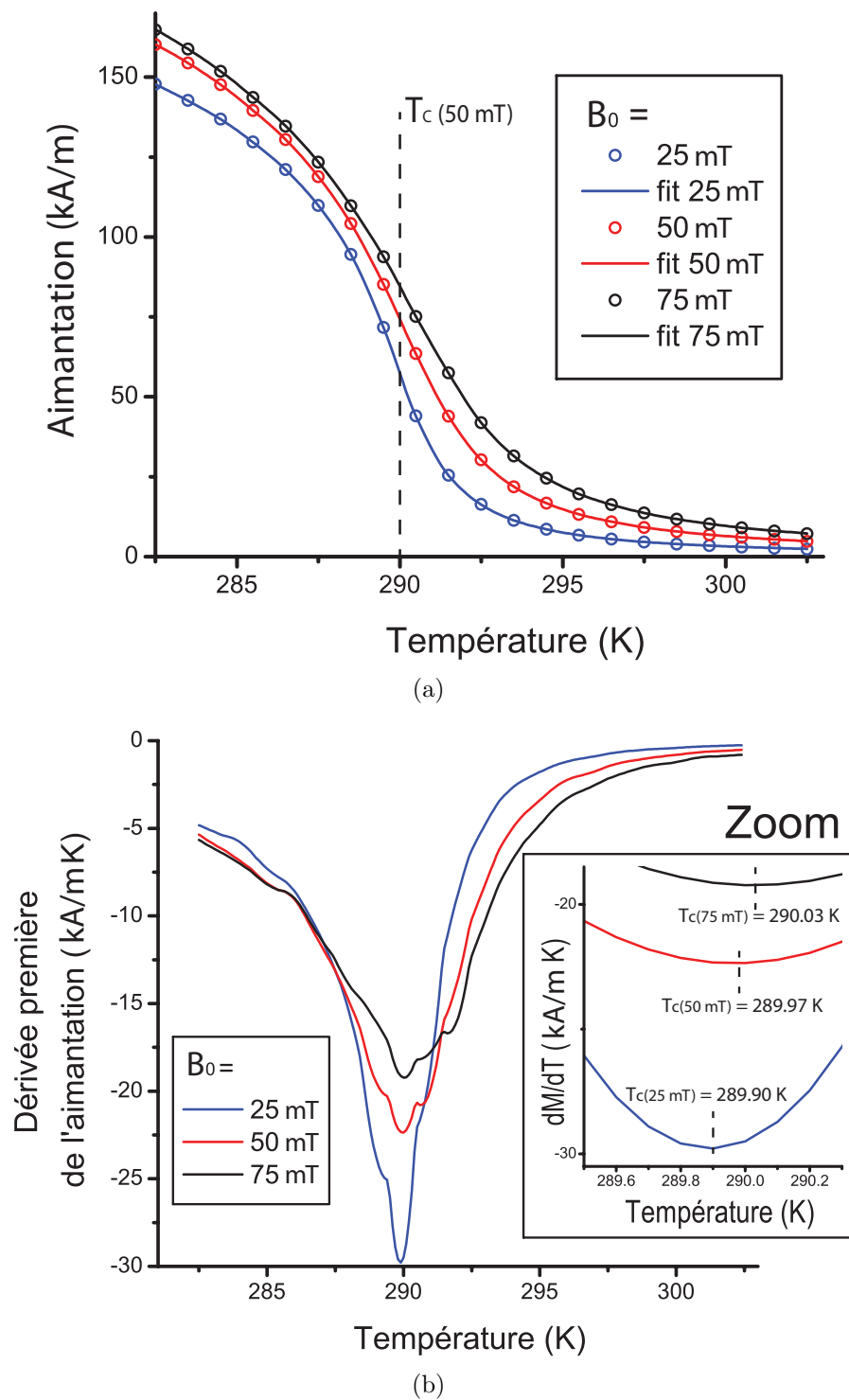


Figure 3.9 Méthode du point d'inflexion pour le MnP massif. (a) Aimantation en fonction de la température pour plusieurs champs magnétiques appliqués selon l'axe facile et (b) dérivée première de cette aimantation.

De plus, une seule courbe de magnétisation en fonction de la température est nécessaire contrairement aux autres méthodes. Elle est donc pratique et rapide, bien qu'elle soit un peu arbitraire quant au choix du champ appliqué, et n'est pas aussi précise que d'autres méthodes, car pour différents champs appliqués il est possible que la température de Curie diffère légèrement.

### 3.3.2 Méthode de Smith

La deuxième méthode est celle de Smith (Smith, 1956). Ce n'est pas une méthode reconnue comme telle, mais l'article de Smith discute en détail le comportement critique des cristaux. Huber et Ridgley s'en sont inspiré pour déterminer la valeur de  $T_C$  de 291 K pour le MnP massif (Huber et Ridgley, 1964). À la température de Curie, l'aimantation spontanée du matériau s'annule théoriquement, mais il est difficile de déterminer expérimentalement celle-ci. La méthode de Smith se base sur le découplage de l'alignement des domaines et de l'aimantation induite se produisant par la suite dans la courbe d'aimantation comme il a été vu à la section 3.1. Elle exploite donc le fait que  $\chi_{dw}$  tend vers l'infini jusqu'à ce que les domaines disparaissent au point  $H_1$ , puis change subitement pour  $\chi_{rot}$  ou directement pour  $\chi_{ind}$  si le champ est appliqué selon l'axe facile (pas de rotation nécessaire). Cela est surtout évident à basses températures où l'aimantation induite est presque linéaire si  $B_0$  est selon cet axe. À basse température, l'aimantation spontanée des domaines, le point où se produit la discontinuité, est facile à trouver dans la courbe d'hystérésis. Cependant, plus la température augmente, moins celle-ci est bien définie. La méthode consiste à trouver la température où cette transition disparaît totalement, c'est-à-dire quand la courbe s'écarte dès le début d'une droite de pente  $1/N$  caractérisée par le régime du mouvement des parois des domaines. La figure 3.10 présente le cheminement.

Dans le cas où le champ magnétique est appliqué selon l'axe facile, le point où l'aimantation quitte la droite de désaimantation est égal à l'aimantation spontanée. En effet, il est très important que le champ soit appliqué selon cette direction pour trouver la valeur de  $M_s$ . Dans un cas idéal sans défaut, au moment où toutes les parois de domaines ont disparu, l'aimantation n'a pas commencé à augmenter, donc est égale à  $M_s$  et est dans la même direction que  $B_0$ . Si le champ n'est pas appliqué selon cet axe, l'anisotropie magnétocristalline force l'aimantation à rester selon l'axe facile jusqu'à la disparition des parois de domaines. En continuant d'augmenter le champ, la direction de l'aimantation s'alignera lentement avec celui-ci. Puisque la mesure au VSM se fait dans la direction du champ appliqué, seule cette composante est détectée. Cela supprime donc la discontinuité dans la courbe d'hystérésis recueillie. Il est donc utile de faire la mesure selon l'axe facile afin de pouvoir obtenir les valeurs de  $M_s$  selon la température.

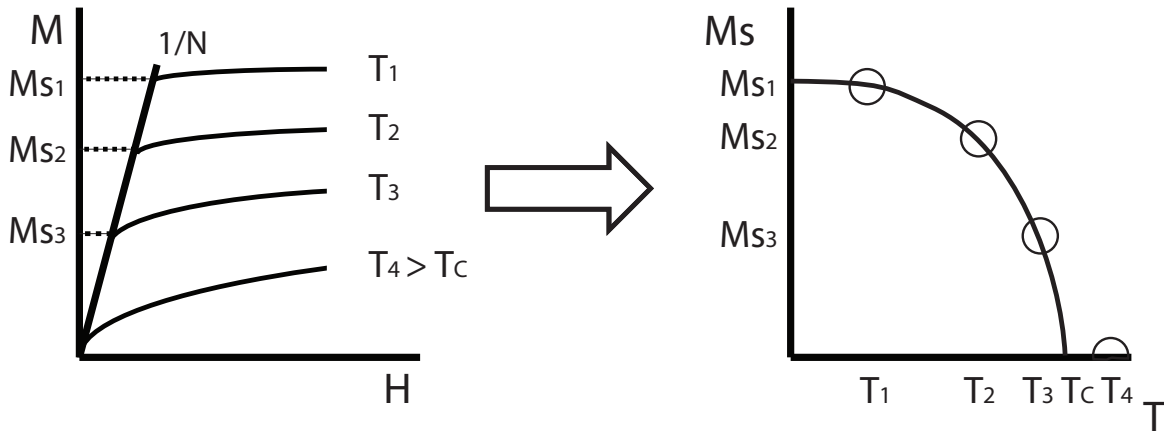


Figure 3.10 Schéma de la méthode pour le critère de Smith.

La procédure expérimentale consiste donc à:

1. Mesurer l'aimantation de l'échantillon en partant du champ magnétique maximal jusqu'à zéro pour plusieurs températures;
2. Déterminer, à l'aide d'une courbe d'aimantation la pente de la droite de désaimantation;
3. Pour chaque isotherme, trouver la valeur du point où il y a intersection entre cette pente et l'extrapolation de la courbe d'aimantation;
4. La température où aucun point d'aimantation ne suit la droite de désaimantation est alors signe du début de la phase paramagnétique.

La méthode de Smith suppose cependant un cristal parfait, c'est-à-dire sans défaut. Évidemment, dans un cas réel les défauts bloquent le mouvement des parois de domaines, ce qui cause une transition moins abrupte entre les deux pentes sur la courbe d'hystérésis puisque  $\chi_{dw}$  n'est pas infinie et que plusieurs mécanismes d'aimantation sont simultanés. Il faut alors trouver l'intersection entre la droite de désaimantation et l'extrapolation des points suivants qui semblent être le début d'une droite.

Cette méthode n'est valable que pour les échantillons dont le champ magnétique est appliqué selon l'axe facile. De plus, il est parfois difficile de déterminer le croisement entre les deux droites, surtout pour des températures près de la température de Curie. En effet, la discontinuité est moins abrupte lorsque la température tend vers  $T_C$ , puisque  $\chi_{ind}$  devient importante. Il est cependant à rappeler que cela ne sert qu'à trouver  $M_s$ . Cela ne change rien pour la détermination de la température de Curie, puisque qu'elle est trouvée à l'aide de la courbe d'aimantation ne suivant plus la partie linéaire de désaimantation. Pour ce qui est de l'incertitude, il est important de comprendre que la méthode prétend que la première courbe isothermique ne suivant pas initialement une droite de désaimantation indique l'état

paramagnétique. La température de Curie est quelque part entre ce point expérimental et le précédent. Compte tenu du fait qu'il n'est pas tout à fait évident de déterminer exactement la première courbe satisfaisant ce critère, une incertitude de  $\pm 1$  K est justifiée pour un pas expérimental en température de 1 K.

Comme il a été vu à la section 3.1, les particules monodomaines ou superparamagnétiques ne présentent aucune parois de domaine et n'ont pas de courbe de désaimantation. La méthode revient à mesurer l'aimantation rémanente moyenne, ce qui est expliqué avec plus de détails à la section 3.3.4. C'est seulement lorsque la température approche  $T_C$  que l'aimantation rémanente tend à être nulle, contrairement à un échantillon multidomaine idéal dont cette caractéristique se retrouve pour toutes les températures.

Une des difficultés avec la méthode de Smith est que le point de "coupure" (ou discontinuité) est mal défini autour de  $T_C$ . La méthode d'Arrott tente d'exploiter le comportement en fonction de  $H$  autour de ce point et propose une extrapolation pour mieux cerner le point critique.

### 3.3.3 Méthode d'Arrott

La troisième méthode utilisée pour trouver la température de Curie est celle d'Arrott (Arrott, 1957). Elle est basée sur un raisonnement mathématique, selon la théorie du champ moyen, permettant d'affirmer qu'à la transition de phase, l'aimantation élevée au cube est linéaire par rapport au champ magnétique appliqué.

Comme il a été vu précédemment, la susceptibilité  $\chi$ , au dessus de  $T_C$ , est

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{M}{H_0 - NM}. \quad (3.19)$$

Par définition,  $\chi$  doit être infinie à la température de Curie. Puisqu'il est possible sous la température de Curie que  $H_0 = NM$ , alors la véritable  $T_C$  ne peut être déterminée que pour  $H = 0$ , ce qui n'est pas très pratique, puisque les mesures sont souvent des courbes complètes d'hystérésis. Arrott a donc développé une technique pour des champs appliqués non-nuls en considérant que

$$H = (1/\chi) M + AM^3 + BM^5 + \dots, \quad (3.20)$$

où A et B sont des constantes. Cette supposition peut être justifiée par la théorie de Weiss-Brillouin, avec  $g_J = 2$  et  $J = 1/2$  sans perdre de généralité, dont l'équation est

$$M = M_0 \tanh \left( \frac{\mu_0 \mu_B (H + \lambda M)}{k_B T} \right). \quad (3.21)$$

Il s'en suit donc que

$$\frac{\mu_0\mu_B H}{k_B T} + \lambda \frac{\mu_0\mu_B M}{k_B T} = \tanh^{-1} \left( \frac{M}{M_0} \right). \quad (3.22)$$

Le développant en série de Taylor de l'inverse d'une tangente hyperbolique est

$$\tanh^{-1}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{2n+1} \text{ pour } |x| < 1 = x + \frac{1}{3}x^3 + \frac{1}{5}x^5 + \dots \quad (3.23)$$

Donc en développant le terme de droite de l'équation 3.22 pour  $M < M_0$ , on déduit que  $1/\chi = (k_B T / \mu_0 \mu_B M_0) - \lambda$  et alors que  $T_C = (\mu_0 \mu_B \lambda / k_B) M_0$ . Pour des valeurs près du point de Curie, le champ interne peut s'exprimer comme étant

$$\frac{\mu_0\mu_B H}{k_B T} = \epsilon \frac{M}{M_0} + \frac{1}{3} \left( \frac{M}{M_0} \right)^3 + \frac{1}{5} \left( \frac{M}{M_0} \right)^5 + \dots, \quad (3.24)$$

où

$$\epsilon = \left( 1 - \frac{T_C}{T} \right). \quad (3.25)$$

Ceci est consistant avec la supposition de l'équation 3.20. En négligeant les termes d'ordre 5 et plus et en sachant que  $\chi^{-1}$  est nul à la température de Curie, puisque la susceptibilité est infinie, alors l'aimantation au cube est linéaire selon le champ appliqué en première approximation à ce point. Autour de cette température, le comportement dévie selon  $\epsilon$  comme le montre la figure 3.11.

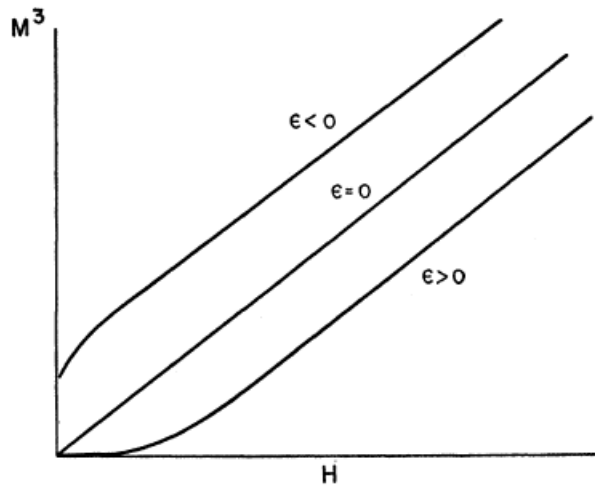


Figure 3.11 Aimantation au cube selon le champ appliqué pour des températures près de  $T_C$ . Image tirée de la ref. (Arrott, 1957).

Le critère d'Arrott pour trouver la température de Curie stipule donc que la courbe d'aimantation isothermique ayant un comportement linéaire pour  $M^3$  en fonction de  $B_0$  ( $B_0 = \mu_0 H_0$ ) passant par l'origine sera  $T_C$ . Pour des raisons pratiques de détermination de  $\chi^{-1}$ , les graphiques utilisées pour la détermination de  $T_C$  sont généralement présentés sous la forme  $M^2$  vs  $B_0/M$ . C'est ce qui est fait dans cette étude, bien que  $\chi^{-1}$  n'est pas ici-investigué.

De manière plus général, Arrott *et al.* ont proposé dans la réf. (Arrott et Noakes, 1967) que

$$\left(\frac{H}{M}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = \frac{(T - T_C)}{T_1} + \left(\frac{M}{M_1}\right)^{\frac{1}{\beta}}, \quad (3.26)$$

où  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $T_1$  et  $M_1$  sont des constantes, et  $\gamma$  et  $\beta$  sont les exposants critiques présentés dans la section 3.1. Dans le développement précédant, le critère d'Arrott suppose que  $\gamma = 1$  et  $\beta = 1/2$ .

Expérimentalement, ce n'est en général pas le cas et des valeurs de  $\beta$  et  $\gamma$  différentes sont observées dans les faits. Cependant, comme il est mentionné dans la référence (Aharoni, 1984), puisque l'équation 3.26 contient cinq variables à optimiser, dont  $T_C$ , différentes valeurs pour les variables peuvent simultanément satisfaire les données expérimentales. Cela amène une certaine confusion et complique le traitement des données. En particulier, les données peuvent être accomodées par diverses valeurs de  $\beta$  et de  $\gamma$  sans qu'on puisse bien déterminer lesquelles donnent le meilleur accord. Pour les besoins de cette étude, des valeurs de  $\gamma = 1$  et  $\beta = 1/2$  sont choisies, puisqu'elles sont les plus générales. Il existe d'autres manières de démontrer que ce critère est valable pour trouver la température de Curie. Par exemple, il est possible de passer par l'énergie libre de Landau en considérant seulement les termes pairs par des arguments de symétrie (voir Coey, 2010, p.131). Ce cheminement donne aussi des valeurs de  $\gamma = 1$  et  $\beta = 1/2$ . On peut aussi montrer à partir de l'équation 3.26 que le point d'inflexion arrive à  $T_C$  si  $\gamma = 1$  et  $\beta = 1/2$ .

La procédure expérimentale pour le critère d'Arrott consiste donc à:

1. Mesurer l'aimantation de l'échantillon sous différents champs magnétiques appliqués pour plusieurs températures;
2. Tracer le graphique de  $M^2$  en fonction de  $H/M$  pour chaque isotherme;
3. Retirer du graphique les points qui ne suivent pas une droite. Il s'agit normalement de l'aimantation à haut-champs (quasi-saturation) ou à bas-champs (mouvement des domaines);
4. Faire passer la meilleure droite possible par ces points en extrapolant jusqu'à l'origine;
5. L'isotherme passant par l'origine a été mesuré à la température de Curie.

La figure 3.12 présente les résultats pour l'échantillon GaP:MnP-650°C. Il est à noter que seule les parties linéaires sont présentes afin de clarifier la figure. La ligne continue représente la meilleure droite possible passant par chaque nuage de points selon le programme OriginPro.

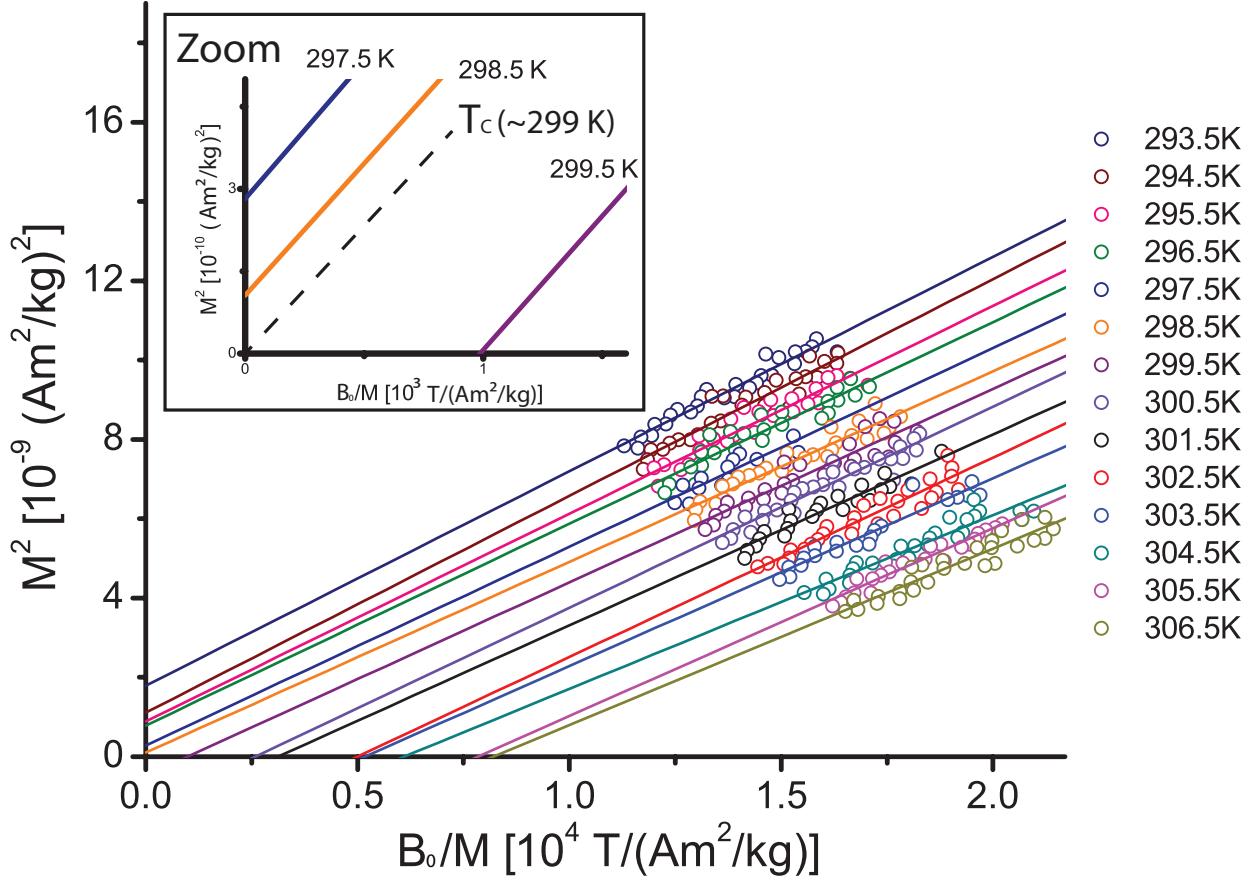


Figure 3.12 Courbes d'Arrott pour l'échantillon GaP:MnP-650°C avec le champ magnétique appliqué selon la direction [110] du substrat.

On remarque donc sur celle-ci que la température de Curie de l'échantillon, par extrapolation de la droite passant près de l'origine, est d'environ 299 K. Il est à noter que cet exemple contient beaucoup de courbes et plusieurs relativement loin de la température de Curie, ce qui n'est pas nécessaire pour le traitement des données. En effet, seules les deux ou trois plus près de l'origine sont suffisantes. L'impact du choix des points pour la partie linéaire du graphique est important. Durant le développement de la méthode, il a été vu que  $H$  et  $|T - T_C|$  ne doivent pas être trop grand. Cependant,  $H$  doit être suffisant pour se débarrasser des domaines. Ce tri pour les données expérimentales dans la zone linéaire est plutôt arbitraire et modifie le lissage fait pour l'extrapolation. En effet, il influence la température de Curie mesurée par la méthode et cela donne une indication sur l'incertitude. Une mesure bruitée entraîne un choix plus difficile des points pertinents, mais le fait que les droites ne se

croisent pas amène une certaine confiance supplémentaire. Puisque le pas en température est de 1 K pour les expériences, une incertitude de  $\pm 1$  K est raisonnable.

### 3.3.4 Méthode de l'aimantation spontanée apparente

La méthode de Smith suppose que l'échantillon comporte des domaines magnétiques, ce qui n'est pas le cas pour toutes les structures de MnP étudiées. En effet, seul le massif est complètement multidomaine. Afin de pouvoir comparer les résultats, sous forme graphique de  $M_s$  vs  $T$ , l'aimantation rémanente  $M_r$  permet de déterminer l'aimantation spontanée dite apparente  $M'_s$  pour les monodomaines. Il est ensuite possible de tracer  $M'_s$  en fonction de la température pour déterminer  $T_C$ .

Pour ce faire, plusieurs hypothèses doivent être faites. La première est que tout le MnP est sous forme de nanoparticules monodomaines orientées aléatoirement. De plus, l'interaction entre les monodomaines doit être complètement nulle. Dans ce cas particulier,  $M_s$  est approximée par l'équation

$$M'_s = \frac{M_r}{\frac{1}{2} \langle V_{fm}/V_{tot} \rangle}, \quad (3.27)$$

où  $\langle V_{fm}/V_{tot} \rangle$  est la proportion du volume ferromagnétique dans l'échantillon par rapport au volume total. Il est à noter que cette équation est différente s'il existe des orientations préférentielles pour les nanoparticules. Dans ce cas-ci, le raisonnement est expliqué plus en détail dans la référence (Lacroix, 2010).  $V_{fm}$  peut être déterminé à partir d'une courbe d'hystérésis à très basse température  $T_{ref}$ . Cela est fait en assumant que l'aimantation à quasi-saturation divisée par la masse de matériel ferromagnétique est égale à  $M_s$  du MnP massif à la température  $T_{ref}$ . Cette masse de matériel ferromagnétique étant maintenant connue, la conversion pour trouver  $V_{fm}$  est faite avec la masse volumique du MnP. La masse de l'échantillon ainsi que la masse volumique de la matrice permet de déduire  $V_{tot}$  par la suite. Une fois  $\langle V_{fm}/V_{tot} \rangle$  trouvé, cette proportion reste constante pour toutes les températures en supposant une expansion thermique constante pour les différents matériaux constituant l'échantillon et en ne tenant pas compte du superparamagnétisme. Le coefficient  $\frac{1}{2}$  de l'équation 3.27 provient, quant à lui, du raisonnement illustré à la figure 3.13 et expliqué par l'équation 3.29. Il représente donc  $M_r/M_s$  pour un système de monodomaines indépendants orientés aléatoirement dans une matrice amorphe. Il est à noter qu'un champ magnétique de 2 T est suffisant pour renverser toutes les aimantations aux températures considérées dans ce travail (Lacroix, 2010).

Afin de trouver le rapport  $M_r/M_s$ , il est important de comprendre que l'aimantation  $M$  mesurée est la somme vectorielle de toutes les aimantations individuelles des monodomaines. Ceux-ci, pour le Ps:MnP, sont orientés aléatoirement et présentent deux directions possibles



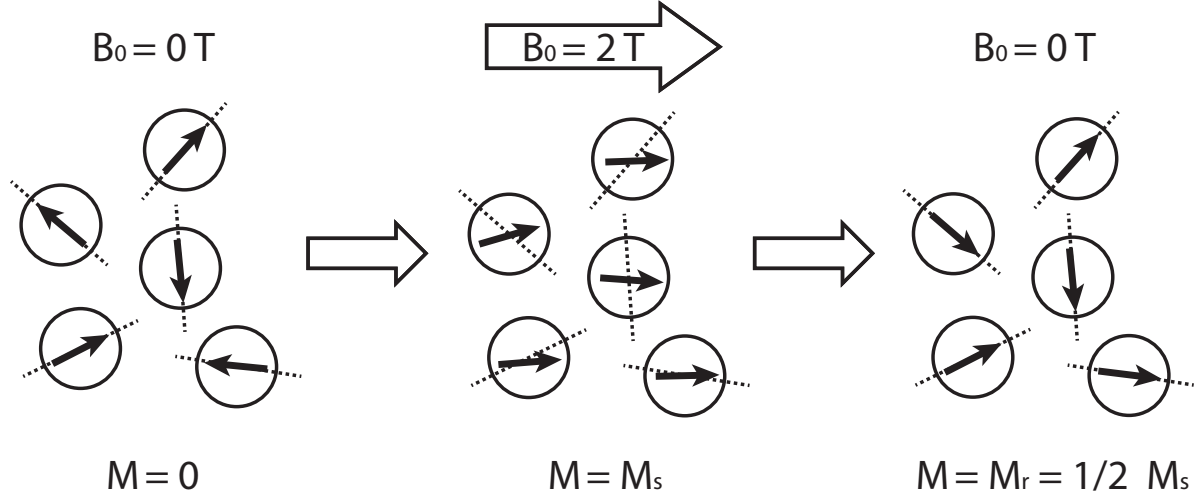


Figure 3.13 Explication de la proportion  $M_r/M_s$  pour un système de monodomaines indépendants orientés aléatoirement dans une matrice amorphe.

suivant l'axe facile si aucun champ n'est appliqué. Dans le cas où le matériau est chauffé au dessus de la température de Curie puis refroidi, l'orientation des aimantations est aussi aléatoire, donc au total  $M$  est nulle. En appliquant un champ assez fort pour renverser tous les spins, la composante dans le sens du champ des aimantations sera dans la même direction. En retirant le champ, cette composante reste dans cette direction. Cependant, la composante perpendiculaire reste aléatoire. Cela crée donc un paquet de vecteurs ayant des angles  $\theta$  et  $\phi$  par rapport au champ qui a été appliqué. L'aimantation totale sera alors la somme sur tous les monodomaines de  $M = M_s \cos \theta$ . Puisqu'il y a énormément de monodomaines et que leurs orientations sont aléatoires, il est alors possible de transformer la somme en intégrale sur tous les angles solides pour  $0 \leq \theta \leq \pi/2$  et  $0 \leq \phi \leq 2\pi$ .

$$M_r = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{M_s \cos \theta}{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi \quad (3.28)$$

$$M_r = \frac{M_s}{2} \quad (3.29)$$

La procédure expérimentale pour cette méthode consiste donc à:

1. Mesurer l'aimantation de l'échantillon sous différents champs magnétiques appliqués pour plusieurs températures dont une très froide, dans ce cas-ci à  $T_{ref} = 180 \text{ K}$ ;
2. Déterminer la fraction  $\langle V_{fm}/V_{tot} \rangle$  en prenant l'aimantation à  $2.2 \text{ T}$  à  $T_{ref}$  et en la divisant par l'aimantation mesurée par Huber et Ridgley pour le massif à  $180 \text{ K}$  (Huber et Ridgley, 1964);

3. Utiliser l'aimantation rémanente de chaque isotherme  $M$  vs  $B_0$  pour calculer  $M'_s$ ;
4. Tracer  $M'_s$  en fonction de  $T$ .

C'est de cette manière qu'il est possible de comparer les aimantations spontanées apparentes des échantillons nanostructurés entre eux et avec le MnP massif. La détermination de la température de Curie est similaire à celle de Smith. Le début d'une aimantation spontanée nulle indique la température de Curie. Cependant, pour les échantillons de cette étude, l'aimantation pour  $H = 0$  semble s'annuler de façon asymptotique, en comparaison flagrante avec le modèle de champ moyen. Au prochain chapitre, il est mentionné plus explicitement de cette difficulté avec des exemples pratiques. Néanmoins, l'aimantation spontanée apparente est nécessaire pour pouvoir comparer qualitativement les comportements de l'aimantation à l'approche à la transition de phase des différents échantillons.

### 3.3.5 Méthode de l'effet magnétocalorique

La dernière méthode pour déterminer la température de Curie est en quelque sorte une variation de celle se basant sur le point d'inflexion. L'effet magnétocalorique n'est normalement pas utilisée exactement pour la détermination de  $T_C$ . Généralement, ces mesures servent à trouver la différence d'entropie  $\Delta S_M$  entre les états avant et après l'application d'un champ magnétique. Avec cette information, par exemple, il est possible de trouver le meilleur matériau pour créer des dispositifs de refroidissement par magnétisme (Liu *et al.*, 2009). En effet, la différence d'entropie causée par un champ appliqué entraîne un changement de température dans l'échantillon. Néanmoins, ce changement d'entropie peut aider à la détermination de  $T_C$  et la méthode apporte un éclairage différent et complémentaire sur la transition de phase. En effet, un maximum local dans la valeur absolue de la différence d'entropie magnétique apparaîtra pour une transition de phase. Donc si la température de Curie est plus ou moins connue et qu'aucune autre transition n'est présente autour de celle-ci, alors le minimum négatif (maximum en valeur absolue) de  $\Delta S_M$  se trouve près de  $T_C$ .

Pour bien comprendre d'où vient le calcul de  $\Delta S_M$ , on peut partir de la relation de Maxwell (Liu *et al.*, 2009)

$$\left( \frac{\partial S_M}{\partial H_0} \right)_T = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_0}, \quad (3.30)$$

où  $S_M$  est l'entropie magnétique. Ceci entraîne donc que

$$\Delta S_M(T) = \int_0^{H_0} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (3.31)$$

Évidemment, l'évaluation de l'intégrale nécessiterait une infinité de points expérimentaux.

Il faut donc approximer l'intégrale en prenant beaucoup de points  $(M, H_0, T)$ , ce qui crée une surface d'aimantation. À partir de cette surface, il est alors possible d'approximer l'intégrale précédente par l'expression

$$\Delta S_M = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H_0) - M_{i-1}(T_{i-1}, H_0)}{T_{i+1} - T_{i-1}} \Delta H_0. \quad (3.32)$$

Le calcul de  $\Delta S_M$  nous informe donc sur l'effet magnétocalorique de l'échantillon, mais qu'est-ce que cela veut bien dire par rapport à la température de Curie? En fait, en analysant l'équation 3.31, on peut remarquer que l'argument à l'intérieur de l'intégrale,  $(\partial M / \partial T)_H$ , est lié au point d'inflexion discuté à la sous-section 3.3.1. En effet, il s'agit de la pente de la courbe d'aimantation en fonction de la température pour un champ magnétique appliqué. Le changement maximal de  $\Delta S_M$  est donc lié au changement maximal de  $\partial M / \partial T$ .

On peut donc considérer que l'effet magnétocalorique, s'il est utilisé seulement pour de faibles valeurs de  $B_0$  ( $B_0 = \mu_0 H_0$ ), permet de trouver la température de Curie de la même manière que la méthode du point d'inflexion, mais en considérant plusieurs courbes de champs appliqués. Il est important de noter que la valeur de  $B_0$  maximale doit être le champ maximal qu'on aurait pu choisir pour la méthode du point d'inflexion. L'effet sur les courbes de magnétocalorie dans les conditions où  $B_0$  est plus élevé est de surestimer la température de Curie. La figure 3.14 présente des courbes de magnétocalorie pour différentes valeurs de  $B_0$  maximales. Sur celle-ci, on peut remarquer le déplacement du minimum si le champ appliqué devient trop élevé. Un champ maximal de 0.5 T est choisi pour les fins de cette étude. En utilisant des champs plus faibles que cela, la détermination du minimum devient moins évidente à faire, car la courbe est plus aplatie. La différence du minimum entre une courbe pour 0.1 T et 0.5 T n'est cependant que d'une fraction de kelvin. On peut donc considérer le minimum de la courbe de  $\Delta S_M$  à 0.5 T comme étant une bonne approximation de la température de Curie.

La procédure expérimentale pour la méthode basée sur l'effet magnétocalorique consiste donc à:

1. Mesurer l'aimantation de l'échantillon sous différents champs magnétiques  $B_0$  appliqués jusqu'à 0.5 T pour plusieurs températures;
2. Calculer  $\Delta S_M$  pour  $B_0$  maximal = 0.5 T;
3. Tracer la courbe résultante de  $\Delta S_M$  en fonction de  $T$ ;
4. Déterminer le minimum de la courbe pour trouver  $T_C$ .

En ce qui a trait à l'incertitude, elle dépend de la détermination du minimum. Généralement, il est possible de déterminer celui-ci à  $\pm 1$  K, soit encore une fois le pas expérimental

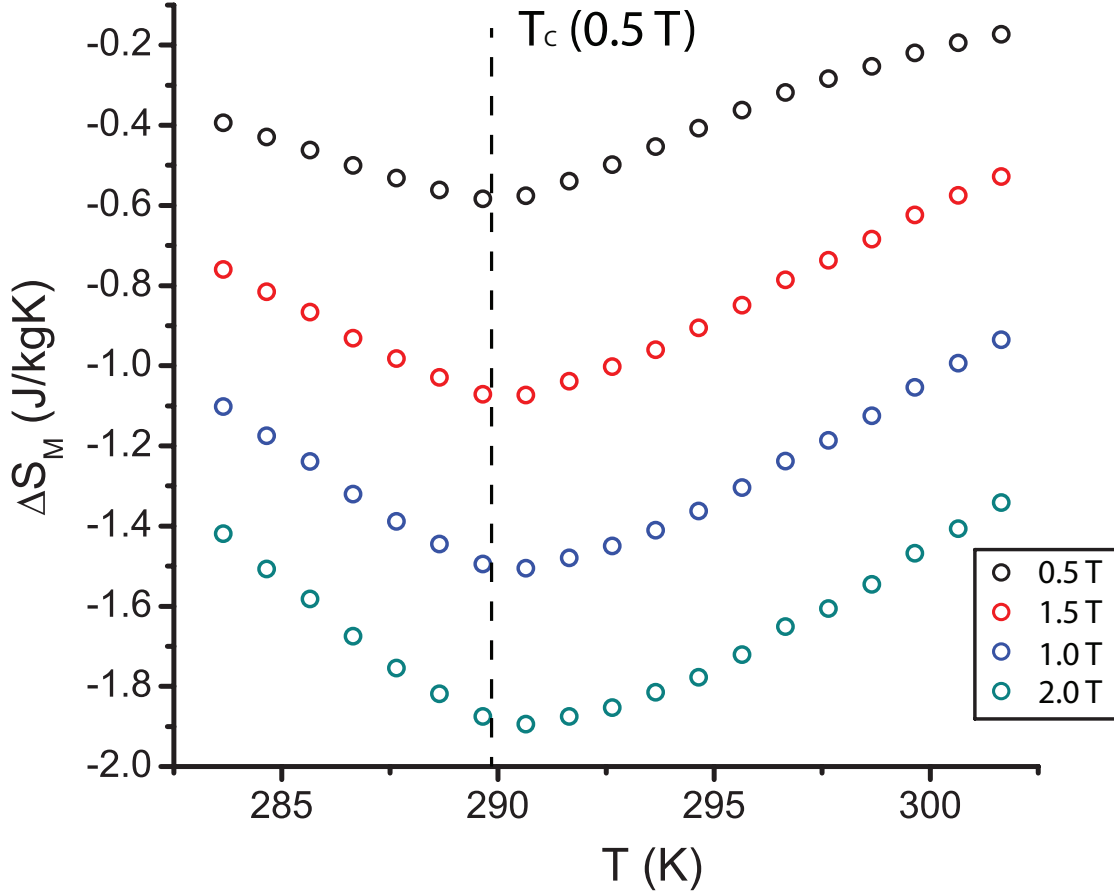


Figure 3.14 Changement d'entropie en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués sur l'échantillon Ps:MnP-100mW.

pour la température. Néanmoins, certaines mesures ont un signal plus bruité, ce qui a un impact sur la détermination exacte du minimum.

### 3.4 Discussion et conclusion

Plusieurs méthodes afin de déterminer la température de Curie d'échantillons ferromagnétiques ont été décrites et chacune d'elles possède ses forces et ses faiblesses. Pour la méthode du point d'inflexion, elle est rapide et facile à utiliser, mais ne fonctionne en principe que pour un échantillon décrit par l'approche du champ moyen. La méthode de Smith permet d'estimer  $M_s(T)$  dans des conditions où l'échantillon présente une structure monodomaine à champ interne nul, ce qui n'est le cas pour tous les échantillons. Elle n'est donc pas directement utilisable pour la détermination de  $T_C$  dans les nanoagrégats monodomaines. Pour ceux-ci, c'est à l'aide de la méthode de l'aimantation spontanée apparente qu'il est possible de mesurer  $M_s(T)$ . Une difficulté subsiste néanmoins au voisinage du point de Curie puisque

l'anisotropie diminue et que la particule n'est plus garantie de préserver sa structure monodomaine uniforme. La difficulté à établir des conditions de structures magnétiques uniformes à champ interne nul est en partie résolue par la méthode de Arrott, qui prend en compte la présence d'un champ non nul. La validité de celle-ci passe néanmoins par la théorie du champ moyen qui n'est habituellement plus valable au voisinage du point critique. De plus, la détermination des bons exposants critiques  $\beta$  et  $\gamma$  est difficile à faire en raison du grand nombre de paramètres ajustables. D'autre part, le résultat final dépend des domaines d'extrapolation qui sont assez mal définis. Finalement, l'effet magnétocalorique est une méthode intensive en terme de mesure et d'analyse qui, comme la méthode de Arrott, utilise les aimantations en fonction de la température et du champ au voisinage du point critique afin d'extraire  $T_c$ . D'une certaine façon, elle propose une définition thermodynamique de la transition de phase et apporte un regard différent sur celle-ci.

## CHAPITRE 4

### RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les chapitres précédents ont permis de clarifier la nature des échantillons et les méthodes expérimentales utilisées. Les différentes méthodologies de détermination de  $T_C$  ont aussi été expliquées. Ce chapitre présente les résultats et l'analyse de ceux-ci. Il est important de rappeler que la température de Curie n'est pas une propriété facile à déterminer avec exactitude. En effet, nous n'avons pas réussi à trouver des standards pour la mesure de  $T_C$  et des difficultés liées à sa détermination dans le cas des nanoparticules magnétiques ont été anticipées au dernier chapitre. Sachant cela, il est quand même possible de déterminer si  $T_C$  est augmentée ou non dans les échantillons en les comparant avec les résultats du matériau massif de référence. Tous les critères présentés dans le chapitre précédent seront considérés pour la détermination de  $T_C$  et l'analyse complète de ceux-ci permettra de tirer des conclusions sur le changement de la température de Curie par rapport au matériau massif.

Ce chapitre présente d'abord les différents résultats montrant un comportement critique distinct de celui observé dans le matériau massif ainsi que leur discussion respective selon les échantillons analysés. Il se poursuit par une discussion générale des résultats de toutes les sections. En particulier, on explore les causes plus probables à l'origine des changements de la température de Curie du MnP dans les différents échantillons de GaP:MnP. Les résultats proviennent d'un ensemble d'échantillons présentant qualitativement une certaine gamme de contraintes appliquées sur les nanoagrégats. Il est donc possible de discuter des différences sur les approches à la transition de phase en les comparant.

#### 4.1 Température de Curie des échantillons

##### 4.1.1 MnP massif

Il est attendu que la température de Curie du matériau massif doit se trouver près de la valeur généralement acceptée de 291 K, soit celle déterminée expérimentalement par plusieurs sources (Huber et Ridgley, 1964,  $291.5 \pm 0.2$ ) (Terui *et al.*, 1975,  $290.59 \pm 0.02$  K). Il est cependant à noter que cette valeur ne semble pas être en accord avec quelques sources prétendant plutôt des valeurs entre 290 et 293 K (Booth et Majetich, 2009, 290 K) (Becerra, 2000,  $292.0 \pm 0.2$  K) (Suzuki et Komatsubara, 1982,  $290.50 \pm 0.01$  K) (Okabayashi *et al.*, 2004, 293 K) (Zieba *et al.*, 2000, 293 K). C'est pourquoi il est très important pour cette étude d'avoir du MnP massif à titre comparatif. Cet échantillon provient de ceux utilisés pour l'étude de

Booth *et al.* de l'Université Carnegie Mellon (Booth et Majetich, 2009). Grâce à celui-ci, il est maintenant possible de s'en servir comme étalon pour tester les procédures expérimentales. Dû à l'anisotropie magnétocristalline, la majorité des mesures ont été faites avec le champ magnétique appliqué  $B_0$  selon l'axe facile  $c$ . Faire les mesures dans cette direction facilite le traitement des résultats puisque l'aimantation de l'échantillon est saturée pour un plus petit champ. Seule la méthode d'Arrott nécessite un champ appliqué selon un autre axe que  $c$ , car la courbe d'aimantation doit présenter une région où les moments s'orientent graduellement avec le champ. Dans la configuration selon l'axe  $c$ , lorsque le mouvement des domaines est complété, l'échantillon est alors saturé comme il a été vu dans la méthode de Smith. En étant saturé, il n'est plus possible d'effectuer la méthode d'Arrott. Il est donc mieux de faire les mesures avec un certain angle entre le champs appliqué et l'axe facile. En plaçant l'axe facile de l'échantillon à un angle de  $45^\circ$  avec la direction du champ appliqué, on peut obtenir la région nécessaire pour les courbes d'Arrott. Afin de connaître le champ interne  $B = B_0 - \mu_0 NM$ , la pente du début de la courbe d'aimantation à 286.5 K a été utilisée pour déterminer  $1/\mu_0 N$ .

La figure 4.1.1 illustre les résultats obtenus par les différentes méthodes et le tableau 4.1 résume les températures de Curie déduites. On peut voir que  $T_C$  est consistant avec les valeurs trouvées dans les autres études, soit entre 289 et 292 K. En particulier, pour les mêmes monocristaux de MnP fournis par l'Université Carnegie Mellon, Booth *et al.* obtiennent une température de Curie de 290 K par la méthode du point d'inflexion avec un champ appliqué de 25 mT, ce qui est consistant avec le résultat de  $290 \pm 1$  K par cette étude (Booth et Majetich, 2009). La méthode de l'aimantation apparente n'est pas applicable dans ce cas-ci à cause de la structure multidomaine du monocristal. De toute façon,  $M_s$  est déjà connue par la méthode de Smith. Celle-ci retourne une valeur de  $291 \pm 1$  K, ce qui est en accord avec le résultat de  $291.5 \pm 0.2$  K obtenu par Huber et Ridgley (Huber et Ridgley, 1964). La différence dans l'incertitude provient du pas choisi pour la méthode. Bref, tous les estimés sont consistants entre eux et en accord avec les résultats généralement acceptés pour  $T_C$ . Il est à noter que les valeurs de  $\Delta S_M$  pour le massif sont consistantes avec celles recueillies dans la référence (Booth et Majetich, 2009).

Tableau 4.1 Température de Curie mesurée par les différentes méthodes pour le MnP massif

Échantillon	Inflexion	Smith	Arrott	$\Delta S_M$
MnP massif	$290 \pm 1$ K	$291 \pm 1$ K	$291 \pm 1$	$291 \pm 1$ K

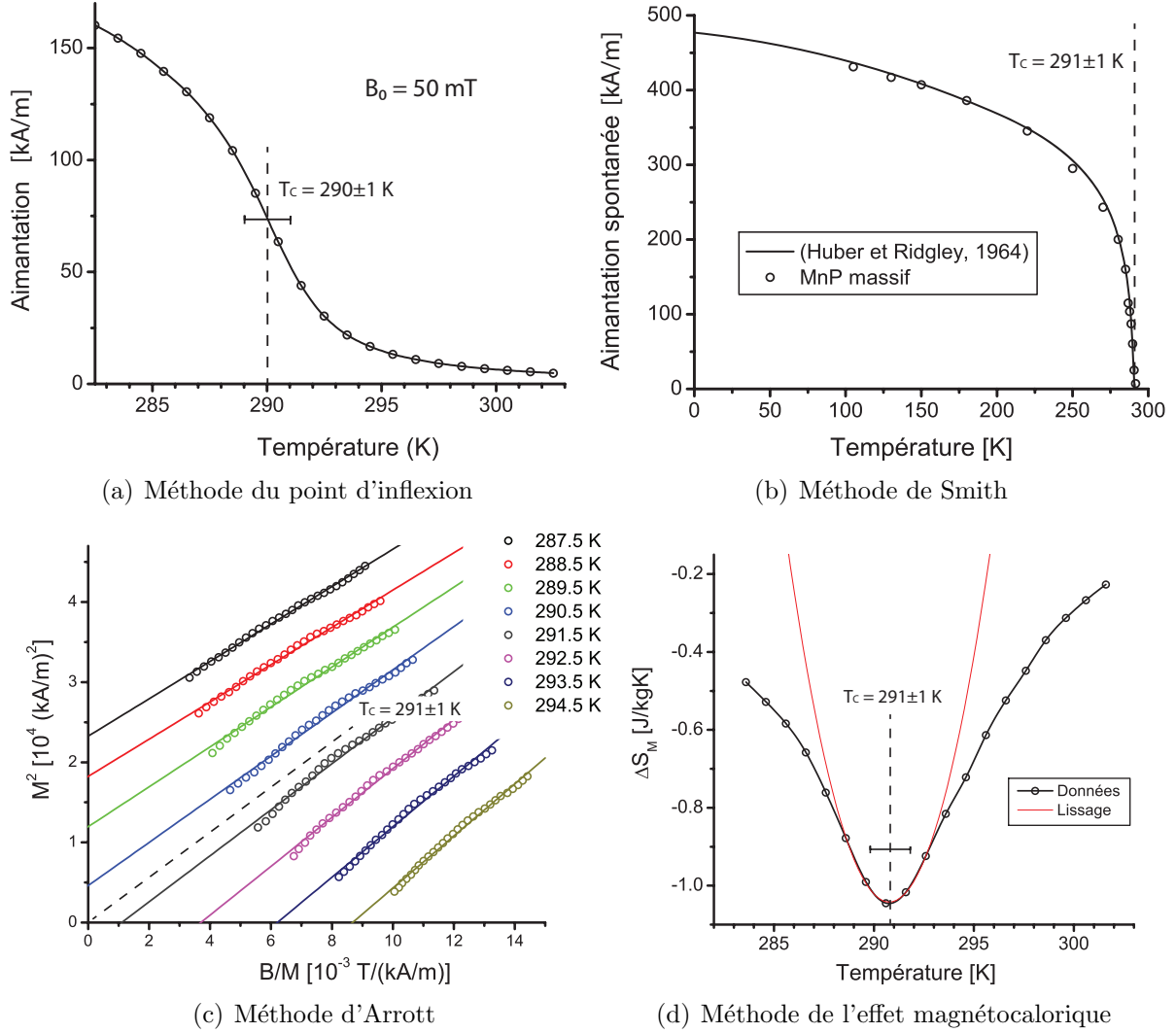


Figure 4.1 Détermination de la température de Curie du MnP massif par les méthodes (a) du point d'inflexion ( $B_0 = 50$  mT), (b) de Smith (la ligne continue provient de la référence (Huber et Ridgley, 1964)) (c) d'Arrott (angle de  $45^\circ$  entre le champ appliqué et l'axe facile) et (d) de l'effet magnétocalorique ( $B_0 \text{ max} = 0.5$  T). Le lissage pour l'effet magnétocalorique est un polynôme quadratique près du minimum.

#### 4.1.2 Nanoagrégats de MnP imbriqués dans une matrice de GaP

Dans cette sous-section, les résultats provenant de la ref. (Lacroix, 2010) sont revisités. Plusieurs autres courbes d'aimantation ont dû être remesurées afin de compléter l'analyse. Il est à noter que le signal magnétique de ces échantillons est excessivement faible, donc le traitement des données est ici particulièrement critique. Les méthodes nécessitant une dérivée, soit celle du point d'inflexion de la courbe de l'aimantation en fonction de la température avec un champ de 50 mT et l'effet magnétocalorique, deviennent très incertaines en raison



du faible rapport signal sur bruit. En effet, la dérivée étant faite numériquement, une petite variation anormale entre les points amène un grand changement dans la dérivée. Les points successifs dans les courbes d'aimantation sont très rapprochés selon le champ appliqué, soit un espacement de seulement 25 mT, ce qui entraîne qu'une variation anormale dans la mesure peut entraîner des dérivées négatives. Tout cela fait qu'il est parfois difficile de déterminer  $T_C$  avec précision.

Comme il a été mentionné dans la sous-section 3.3.4, il est possible de déterminer l'aimantation spontanée apparente  $M'_s$  à partir de l'aimantation rémanente des échantillons et d'une courbe d'hystérésis complète à basse température (voir section 3.3.4). Il a aussi été vu dans les définitions préliminaires, à la section 3.1, que l'inflexion dans les courbes de  $M_s$  en fonction de  $T$  pouvait être expliquée de deux façons. L'aimantation apparente pour les GaP:MnP est présentée sur la figure 4.2. Sur celle-ci, et plus spécifiquement dans l'agrandissement, on remarque que les résultats dévient d'une théorie de champ moyen prédisant une transition abrupte. En effet, l'approche à la transition de phase est plus graduelle, l'aimantation s'annulant de façon asymptotique en fonction de la température, avec une courbure positive. Il devient alors plus difficile d'estimer une température de Curie par cette méthode, c'est-à-dire en déterminant la température pour laquelle l'aimantation spontanée s'annule. Ce qui ressort néanmoins, c'est que le GaP:MnP, surtout l'échantillon cru à 700 °C, possède encore une aimantation spontanée pour des températures au-delà de  $T_C$  du massif. En particulier, on peut observer des courbes d'hystérésis à des températures atteignant les 305 K (Lacroix, 2010).

Un exemple de chacune des autres méthodes de détermination de  $T_C$  est présenté à la figure 4.3 pour l'échantillon GaP:MnP-650°C. Le tableau 4.2 présente les températures de Curie déduites par les autres méthodes pour les échantillons de type GaP:MnP. L'incertitude pour ces méthodes a été majorée à cause du bruit dans les mesures qui rend les lissages ou extrapolations utilisés plus incertains. Une valeur de deux fois le pas expérimental en température est choisie pour les deux premières méthodes. Pour ce qui est de la méthode de l'effet magnétocalorique, le bruit semble encore plus élevé ce qui justifie une incertitude de trois fois le pas expérimental.

La détermination exacte des incertitudes est un sujet assez compliqué. Dans le cas de la méthode du point d'inflexion et de l'effet magnétocalorique, il s'agit de trouver le minimum d'une courbe par un lissage d'un polynôme de degré trois et deux respectivement. Puisque les paramètres du lissage sont déterminés par le logiciel MATLAB à partir de quelques points expérimentaux, l'intervalle de confiance sur ceux-ci est énorme. Prendre seulement quelques points est justifié par le fait que les courbes ne suivent pas vraiment de tels polynômes outre qu'à la transition de phase. Pour diminuer cette valeur, il faudrait avoir beaucoup

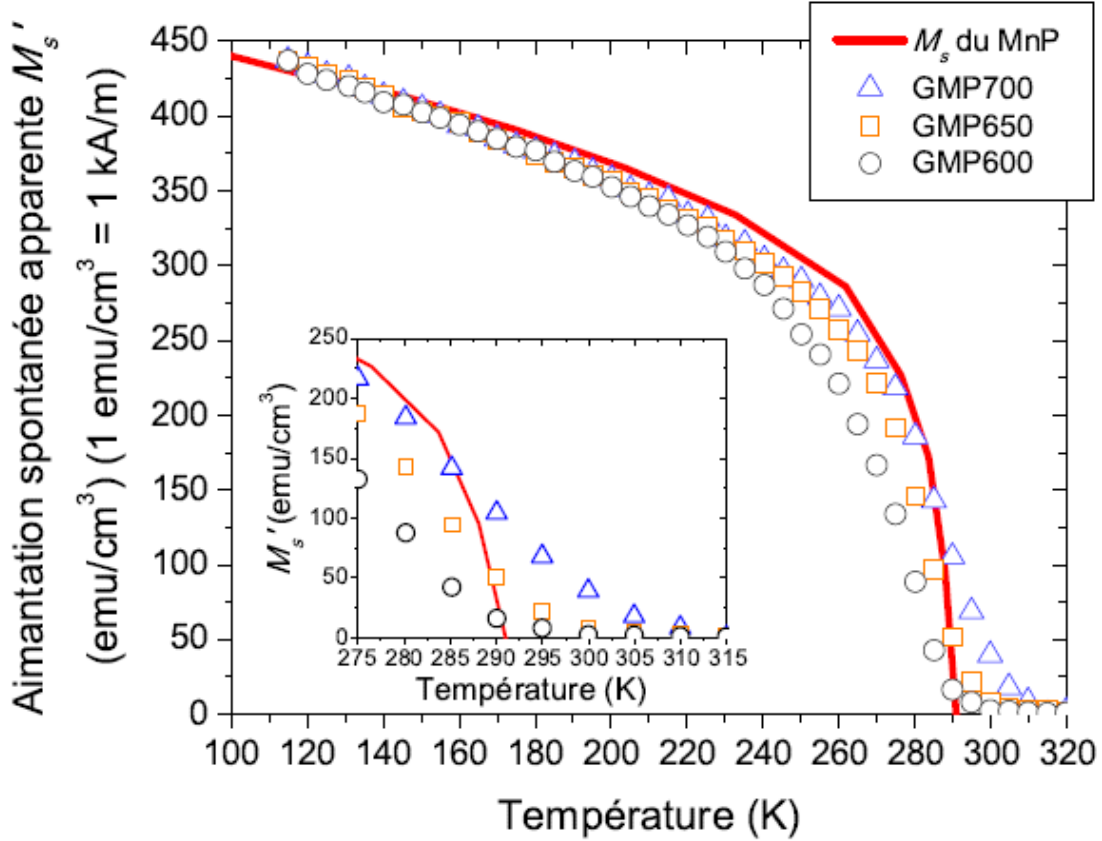


Figure 4.2 Dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente  $M'_s$  des nanoagrégats des échantillons GaP:MnP-600°C, GaP:MnP-650°C et GaP:MnP-700°C (symboles) et de l'aimantation spontanée du MnP massif (ligne rouge). L'encadré est un zoom autour de la température de Curie du MnP. Image tirée de la ref. (Lacroix, 2010).

plus de point à la transition de phase, ce qui n'est pas possible puisque le magnétomètre n'est précis en température qu'à  $\pm 0.5$ K. Prenons par exemple le cas du minimum de l'effet magnétocalorique. Si le polynôme est de degré deux, soit  $y = ax^2 + bx + c$ , alors le minimum est donnée par  $x_{min} = b/2a$ . Dans le cas du MnP massif, dont la courbe n'est pas bruitée, l'intervalle de confiance pour  $a$  et  $b$  est de 12.5% chacun, ce qui donne une incertitude totale de 25% lors de la détermination du minimum. Il serait abusif d'évaluer  $T_C$  à  $291 \pm 73$ K. Pour le GaP:MnP, cet intervalle de confiance est encore plus grand à cause du bruit dans la courbe, ce qui augmente encore plus l'incertitude. Cette complication justifie l'utilisation du critère plus subjectif pour les incertitudes. Cela n'enlève en rien l'exactitude de la détermination du minimum, mais plutôt la précision sur celui-ci. Il serait évidemment intéressant d'évaluer plus précisément les incertitudes, mais un critère subjectif est ici utilisé pour simplifier le traitement des données.

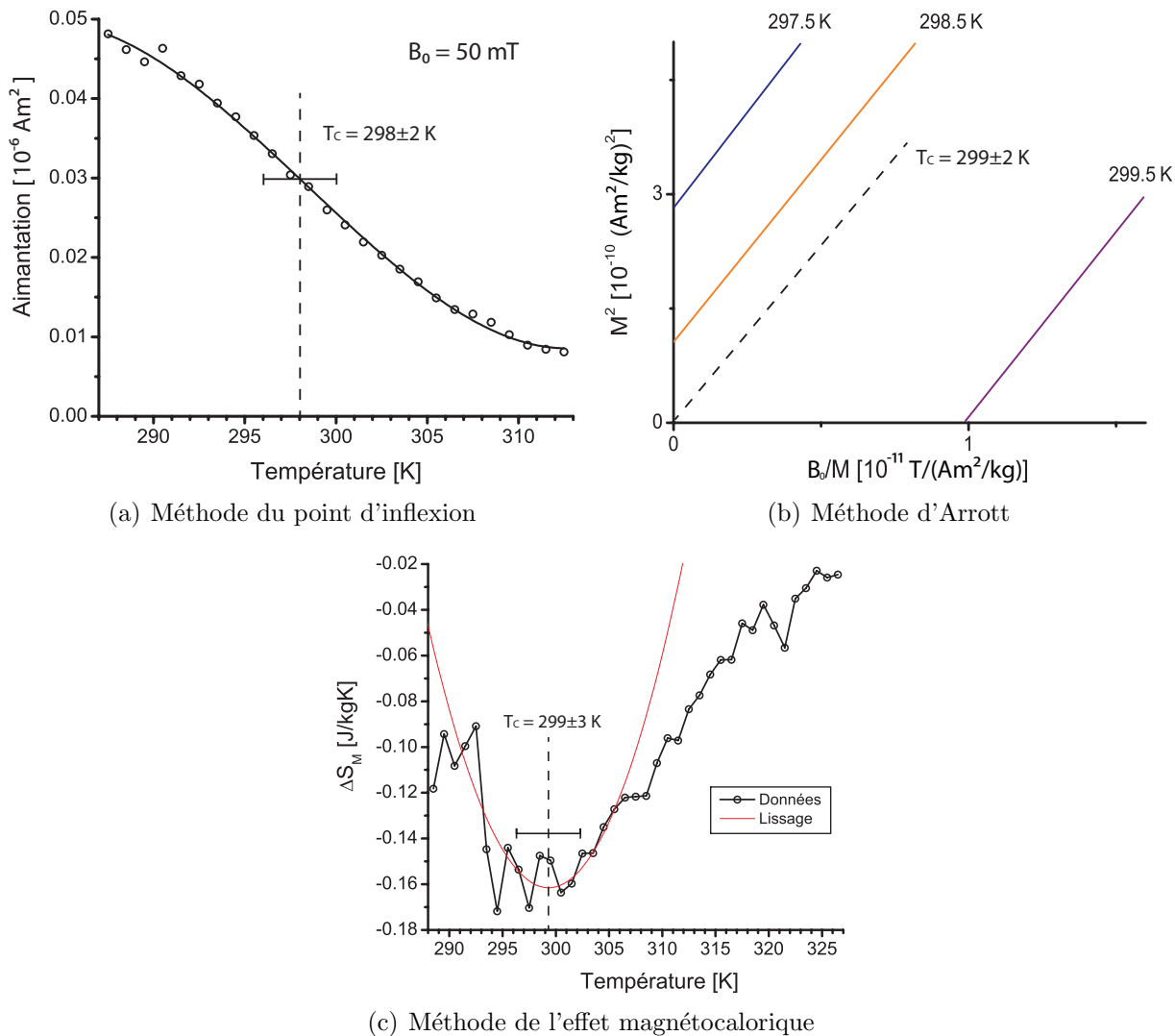


Figure 4.3 Détermination de la température de Curie du GaP:MnP-650°C par les méthodes (a) du point d'inflexion ( $B_0 = 50$  mT), (b) d'Arrott (zoom sur l'origine des courbes extrapolées, les données sont hors-champ) et (c) de l'effet magnétocalorique ( $B_{0\text{max}} = 0.5$  T). Le lissage pour l'effet magnétocalorique est un polynôme quadratique près du minimum.

Tableau 4.2 Température de Curie mesurée par différentes méthodes pour les échantillons de nanoagrégats de MnP dans une matrice de GaP d'environ  $1 \mu\text{m}$

Échantillon	Inflexion	Smith	Arrott	$\Delta S_M$
GaP:MnP-600°C	$297 \pm 2$ K	—	$292 \pm 2$ K	$294 \pm 3$ K
GaP:MnP-650°C	$298 \pm 2$ K	—	$299 \pm 2$ K	$299 \pm 3$ K
GaP:MnP-700°C	$300 \pm 2$ K	—	$298 \pm 2$ K	$304 \pm 3$ K

Bien que les valeurs de  $T_C$  déterminées par différentes méthodes ne sont pas toutes en accord, on peut voir que la température de Curie est significativement plus élevée que dans le cas du MnP massif. De plus, il semble qu'en augmentant la température de croissance, que  $T_C$  augmente aussi. Cela peut être dû aux différents diamètres moyens ou bien aux conditions à lesquelles les nanoagrégats sont soumis d'un échantillon à l'autre. La méthode d'Arrott renvoie une valeur plus faible pour l'échantillon cru à 700 °C que pour celui cru à 650 °C. Cependant, les valeurs se croisent dans la plage d'incertitude. Quant à l'échantillon cru à 600 °C, les méthodes de Arrott et de l'effet magnétocalorique renvoient des valeurs nettement inférieures à celle obtenue par le point d'inflexion. Bien qu'il soit possible que ce critère subjectif puisse sous-estimer l'incertitude, il y aura quand même lieu de se questionner sur l'équivalence des méthodes de détermination de  $T_C$  dans le cas d'échantillons fortement inhomogène. La méthode de Smith ne renvoie pas de valeur puisque ces échantillons ne présentent pas de zones de désaimantation dans la courbe d'aimantation, ce qui est logique puisqu'il s'agit de monodomaines.

Ces résultats indiquent l'augmentation de la température de Curie par rapport au MnP massif pour les systèmes de GaP:MnP puisqu'ils sont tous supérieurs à la valeur acceptée de 291 K. Il s'agit aussi du premier exemple pratique montrant que les méthodes de détermination de  $T_C$  ne sont pas équivalentes. En effet, elles retournent des valeurs qui parfois ne se croisent pas dans les plages d'incertitude, comme par exemple pour le GaP:MnP-600°C. Deux choses ressortent clairement de cette série de mesure: 1) le comportement critique est différent de celui observé dans le matériau massif et 2)  $T_C$  est significativement plus élevée.

#### 4.1.3 Nanoagrégats de MnP encastés dans une matrice de polystyrène

Ces résultats renferment l'information la plus fiable sur le changement de la température de Curie par rapport au MnP massif avec la réduction de la taille. Contrairement aux échantillons de GaP:MnP, les Ps:MnP possèdent un signal magnétique très important par rapport à la résolution du VSM puisqu'ils contiennent un plus grand volume de MnP. Cela fait que les courbes d'aimantation sont moins bruitées et que la détermination de la température de Curie se fait plus précisément.

La figure 4.4 illustre les résultats de l'aimantation apparente au voisinage du point critique. On peut voir que les courbes d'aimantation spontanée apparente des Ps:MnP se chevauchent malgré les diamètres moyens différents. Cela est possiblement une conséquence des larges distributions de taille des échantillons (voir le tableau 2.1). De plus, on peut voir le comportement asymptotique de l'aimantation à l'approche à la transition de phase.

La figure 4.5 présente les résultats pour les différents méthodes pour l'échantillon Ps:MnP-175mW et le tableau 4.3 résume les températures de Curie déduites pour tous les Ps:MnP.

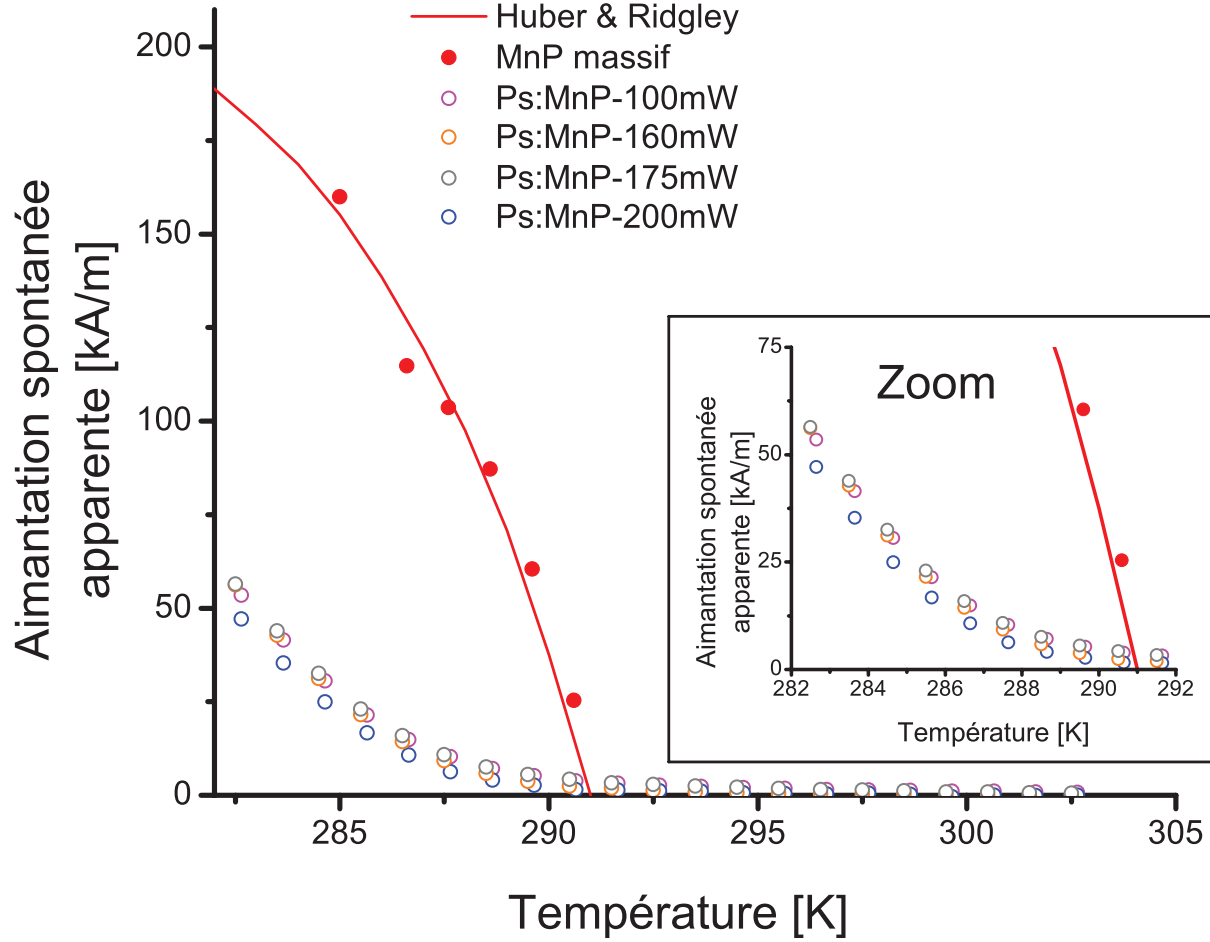


Figure 4.4 Dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente  $M'_s$ , obtenue à partir de l'aimantation rémanente, des nanoagrégats des échantillons Ps:MnP pour des puissances d'ablation de 100, 160, 175 et 200 mW (symboles vides) et de l'aimantation spontanée du MnP massif (ligne rouge et symboles pleins). Les symboles rouges proviennent de la détermination de l'aimantation spontanée du MnP massif à partir de la méthode de Smith.

Il n'est pas possible de déterminer  $T_C$  pour l'échantillon fait de MnP ablaté directement du massif par la magnétocalorie puisque la courbe de celle-ci est excessivement linéaire. Le minimum de  $\Delta S_M$  n'étant pas bien défini, une valeur de température de Curie par cette méthode ne peut être donnée. Il est cependant plutôt clair, par les méthodes d'Arrott et du point d'inflexion, que  $T_C$  est inférieure comparativement au matériau massif.

Il est difficile avec ces résultats de voir un effet sur la température de Curie en fonction de la taille moyenne des particules pour divers échantillons. En effet, les distributions de taille sont si larges que toutes les plages d'incertitude se recouvrent fortement. Puisque le comportement des courbes d'aimantation est très semblable, comme le montre la figure 4.4, les différentes méthodes renvoient des valeurs de  $T_C$  similaires d'un échantillon à l'autre. Il

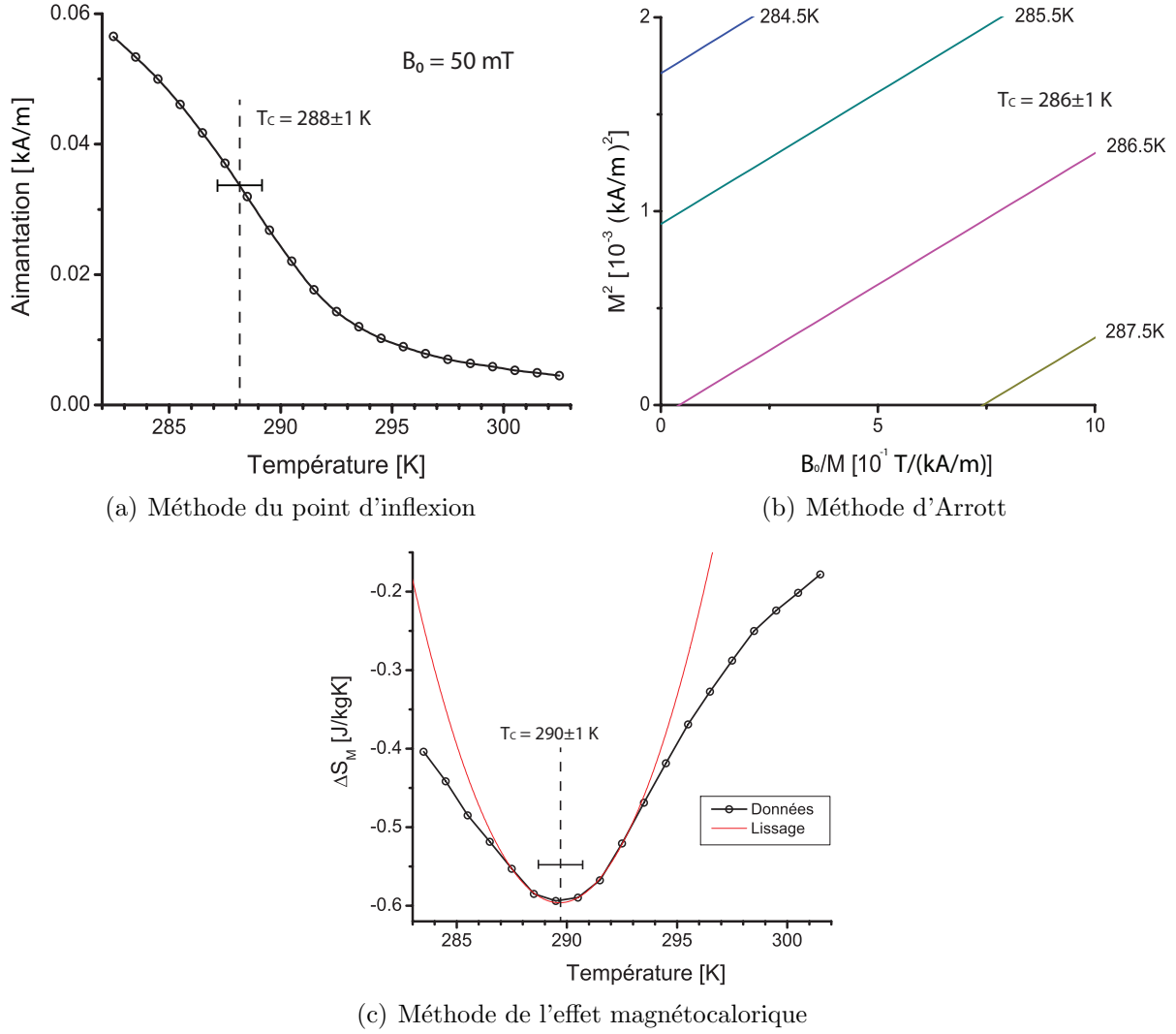


Figure 4.5 Détermination de la température de Curie du Ps:MnP-175mW par les méthodes (a) du point d'inflexion ( $B_0 = 50$  mT), (b) d'Arrott (zoom sur l'origine des courbes extrapolées, les données sont hors-champ) et (c) de l'effet magnétocalorique ( $B_0 \text{max} = 0.5$  T). Le lissage pour l'effet magnétocalorique est un polynôme quadratique près du minimum.

est raisonnable de croire que cela se produit à cause du volume relatif important des plus grosses particules dont le signal, proportionnel au volume, est détecté plus fortement par le VSM. Le seul échantillon semblant avoir une température de Curie plus faible est le Ps:MnP-massif-200mW. Cependant, sa distribution de taille est encore plus large, ce qui complique encore plus l'analyse des résultats pour en tirer un comportement distinct par rapport aux autres échantillons de Ps:MnP, outre bien sûr le fait que  $T_C$  semble être plus faible.

Tableau 4.3 Température de Curie mesurée par différentes méthodes pour les échantillons de nanoagréats de MnP encastrés dans une matrice de polystyrène

Échantillon	Inflexion	Smith	Arrott	$\Delta S_M$
Ps:MnP-100mW	$288 \pm 1$ K	—	$288 \pm 1$ K	$290 \pm 1$ K
Ps:MnP-160mW	$288 \pm 1$ K	—	$287 \pm 1$ K	$291 \pm 1$ K
Ps:MnP-175mW	$289 \pm 1$ K	—	$286 \pm 1$ K	$290 \pm 1$ K
Ps:MnP-200mW	$288 \pm 1$ K	—	$287 \pm 1$ K	$289 \pm 1$ K
Ps:MnP-massif-200mW	$287 \pm 1$ K	—	$284 \pm 1$ K	—

#### 4.1.4 Couche mince de MnP sur substrat de GaP

Encore une fois, ces échantillons ont un faible signal magnétique. Il y a donc une grande plage d'incertitude pour les méthodes utilisant des dérivées. Il est à noter que la distribution de la taille des grains de ces échantillons n'est pas connue, mais que la moyenne semble plus élevée que pour les GaP:MnP selon les figures 1.6 et 1.9.

Tout d'abord, la figure 4.6 présente l'aimantation spontanée apparente pour les couches minces de MnP sur un substrat de GaP. La grandeur de  $M'_s$  est estimée sur la base de grains monodomaines orientés aléatoirement. L'échelle est donc en quelque sorte arbitraire considérant que la taille des grains peut atteindre les centaines de nanomètre de diamètre, que le renversement de l'aimantation d'un monodomaine ne se fait pas de manière cohérente et que les grains possèdent des orientations cristallographiques préférentielles. Le traitement a tout de même été fait selon l'équation 3.27 afin de montrer qualitativement le comportement à l'approche à la transition de phase. Les vrais valeurs de l'aimantation spontanée apparente sont néanmoins proportionnelles à celles présentées.

Tableau 4.4 Température de Curie mesurée par différentes méthodes pour les échantillons de couche mince de MnP sur substrat de GaP

Échantillon	Inflexion	Smith	Arrott	$\Delta S_M$
CM MnP sur GaP-550°C	$291 \pm 2$ K	—	$284 \pm 2$ K	$295 \pm 3$ K
CM MnP sur GaP-600°C	—	—	$289 \pm 2$ K	$291 \pm 3$ K
CM MnP sur GaP-650°C	$290 \pm 2$ K	—	$289 \pm 2$ K	$292 \pm 3$ K
CM MnP sur GaP-700°C	—	—	$297 \pm 2$ K	$296 \pm 3$ K

La figure 4.7 et le tableau 4.4 présentent les températures de Curie déduites par les différentes méthodes. Pour ce qui est des incertitudes, elles ont dû être majorées de la même

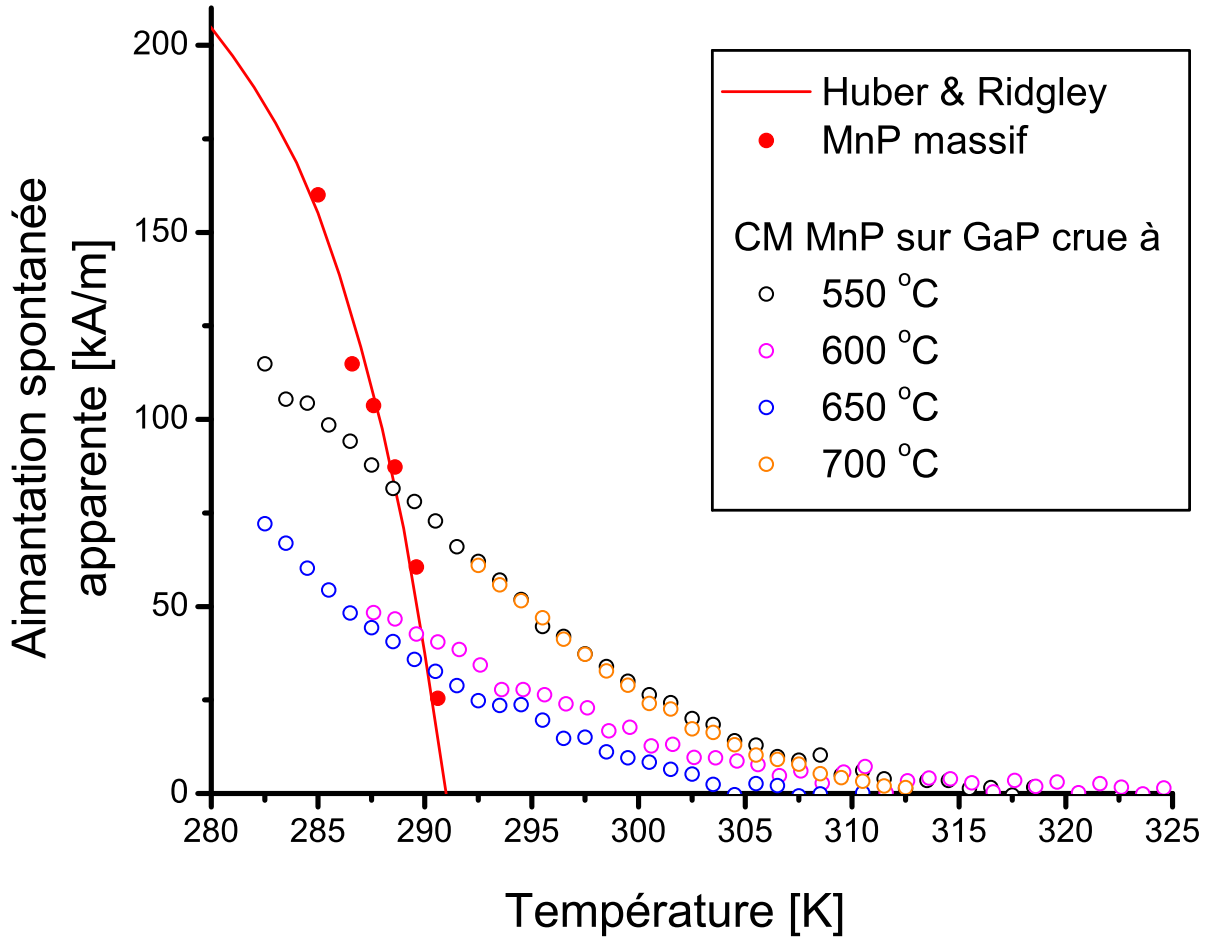


Figure 4.6 Dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente  $M'_s$ , obtenue à partir de l'aimantation rémanente, des nanoagrégats des échantillons CM MnP sur GaP crus à 550, 600, 650 et 700 °C (symboles vides) et de l'aimantation spontanée du MnP massif (ligne rouge et symboles pleins). Les symboles rouges proviennent de la détermination de l'aimantation spontanée du MnP massif à partir de la méthode de Smith.

façon que pour les GaP:MnP à la section 4.1.2. En effet, le volume de matériel magnétique est moins élevé que pour les autres échantillons, causant ainsi un bruit plus important dans les données. On remarque une valeur plutôt basse pour la méthode d'Arrott pour l'échantillon cru à 550 °C de  $284 \pm 2$  K. Néanmoins, les autres méthodes retournent des  $T_C$  plus rapprochées de la valeur acceptée de 291 K pour le matériau massif. Il est difficile de conclure un comportement précis pour ces échantillons selon la température de croissance considérant les plages d'incertitude qui se croisent. Néanmoins, il semble que l'échantillon cru à 700 °C a une température de Curie plus élevée que pour le massif. Il est à noter que  $T_C$  par la méthode de



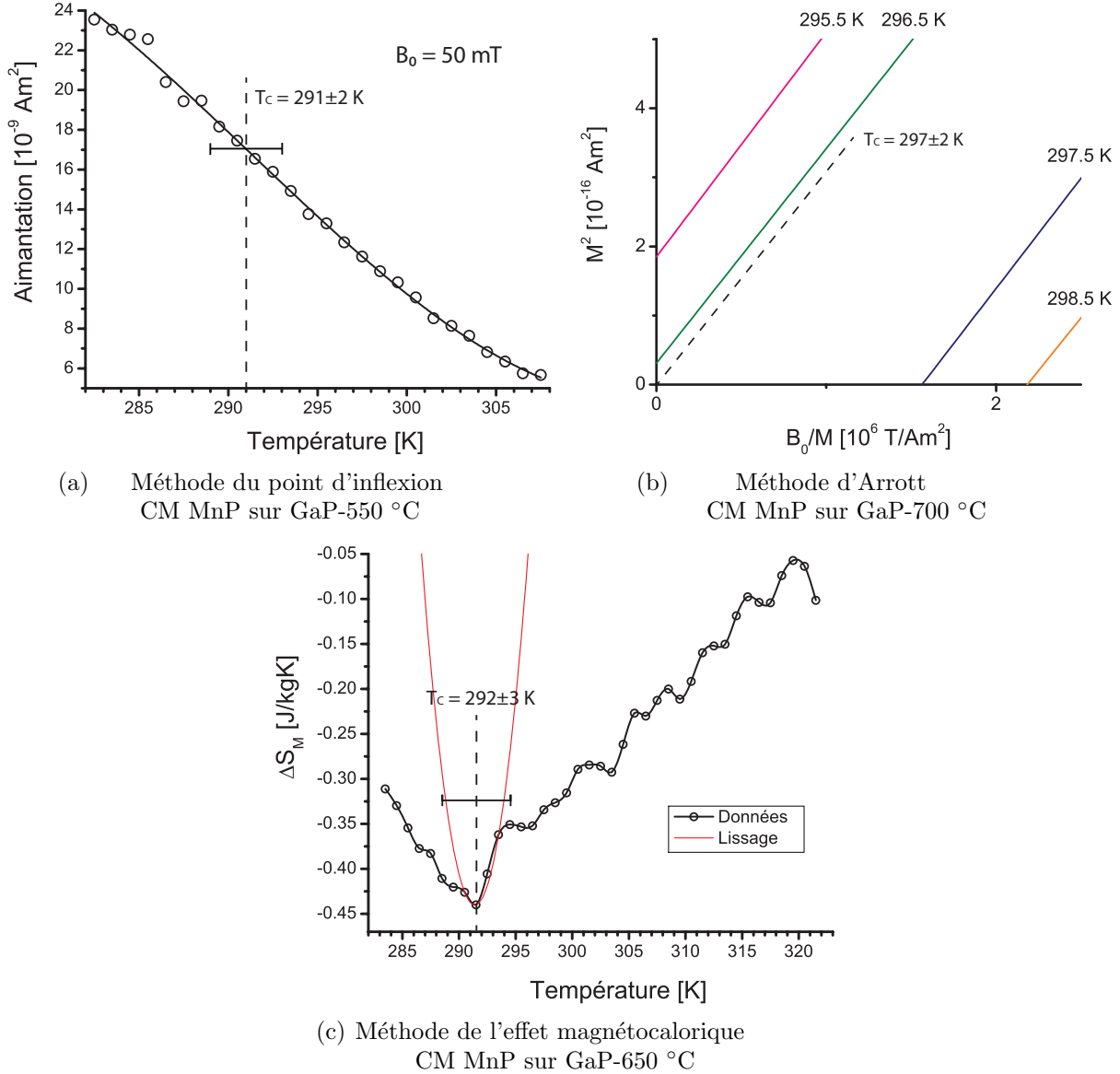


Figure 4.7 Détermination de la température de Curie (a) du CM MnP sur GaP crus à 550 °C par la méthode du point d'inflexion ( $B_0 = 50$  mT), (b) du CM MnP sur GaP crus à 700 °C par la méthode d'Arrott (zoom sur l'origine des courbes extrapolées, les données sont hors-champ) et (c) du CM MnP sur GaP crus à 650 °C par la méthode de l'effet magnétocalorique ( $B_{0\text{max}} = 0.5$  T). Le lissage pour l'effet magnétocalorique est un polynôme quadratique près du minimum.

l'inflexion de deux échantillons, soit ceux crus à 600 et 700 K, n'a pas pu être déterminée. En effet, ceux-ci ne semblent pas avoir un point d'inflexion bien défini pour un champ appliqué de 50 mT pour la plage de température mesurée.

Ces résultats supposent donc un comportement de l'aimantation différent pour les échantillons de couches minces de MnP sur substrat de GaP que pour le massif, principalement

par la figure 4.6. Il est difficile de conclure avec ces résultats qu'il existe une corrélation entre l'aimantation et la température de croissance, en contraste avec le GaP:MnP où plus la température de croissance est élevée, plus  $T_C$  l'est aussi.

#### 4.1.5 Couche mince de MnP sur substrat de verre

On rappelle que cet échantillon est constitué de nanoparticules et de micro/nanofils de MnP. Cependant, les courbes d'aimantation ne semblent pas présenter de zones de désaimantation. La méthode de Smith ne peut donc pas être appliquée telle quelle. Il n'y a cependant pas de problème pour les autres méthodes puisque le signal magnétique est assez important.

L'interprétation des données obtenues par la méthode de l'aimantation apparente pour la couche mince de MnP sur du verre demeure qualitative puisqu'elle est constituée en partie de tiges pouvant atteindre parfois les micromètres. En effet, la méthode de l'aimantation spontanée apparente considère des monodomains sphériques dont la rotation est cohérente, ce qui n'est vraiment pas le cas pour cet échantillon. Néanmoins, il ne s'agit que d'un facteur de proportion qui diffère par rapport à la vraie valeur. Comme il a été fait dans la sous-section précédente, une valeur de 1/2 est utilisée simplement dans le but d'illustrer le comportement de l'aimantation à l'approche à la transition de phase.

Les figures 4.8 et 4.9 illustrent les résultats et le tableau 4.5 présente les températures de Curie déduites par les différentes méthodes. Il semble que  $T_C$  soit légèrement inférieure à la valeur théorique de 291 K pour cet échantillon, principalement par la méthode du point d'inflexion. Cependant, l'incertitude sur la méthode d'Arrott est assez grande pour atteindre la valeur de 290 K, pouvant être considérée comme une température de Curie possible pour le MnP massif.

Tableau 4.5 Température de Curie mesurée par différentes méthodes pour la couche mince de MnP sur substrat de verre

Échantillon	Inflexion	Smith	Arrott	$\Delta S_M$
CM MnP sur verre	$287 \pm 1$ K	—	$289 \pm 1$ K	$288 \pm 1$ K

## 4.2 Discussion

À des fins de comparaison entre les échantillons, le tableau 4.6 rassemble tous les résultats précédents. On remarque que selon les méthodes de détermination de  $T_C$ , seuls certains échantillons crus avec du GaP présentent des températures de Curie plus élevées que celle du

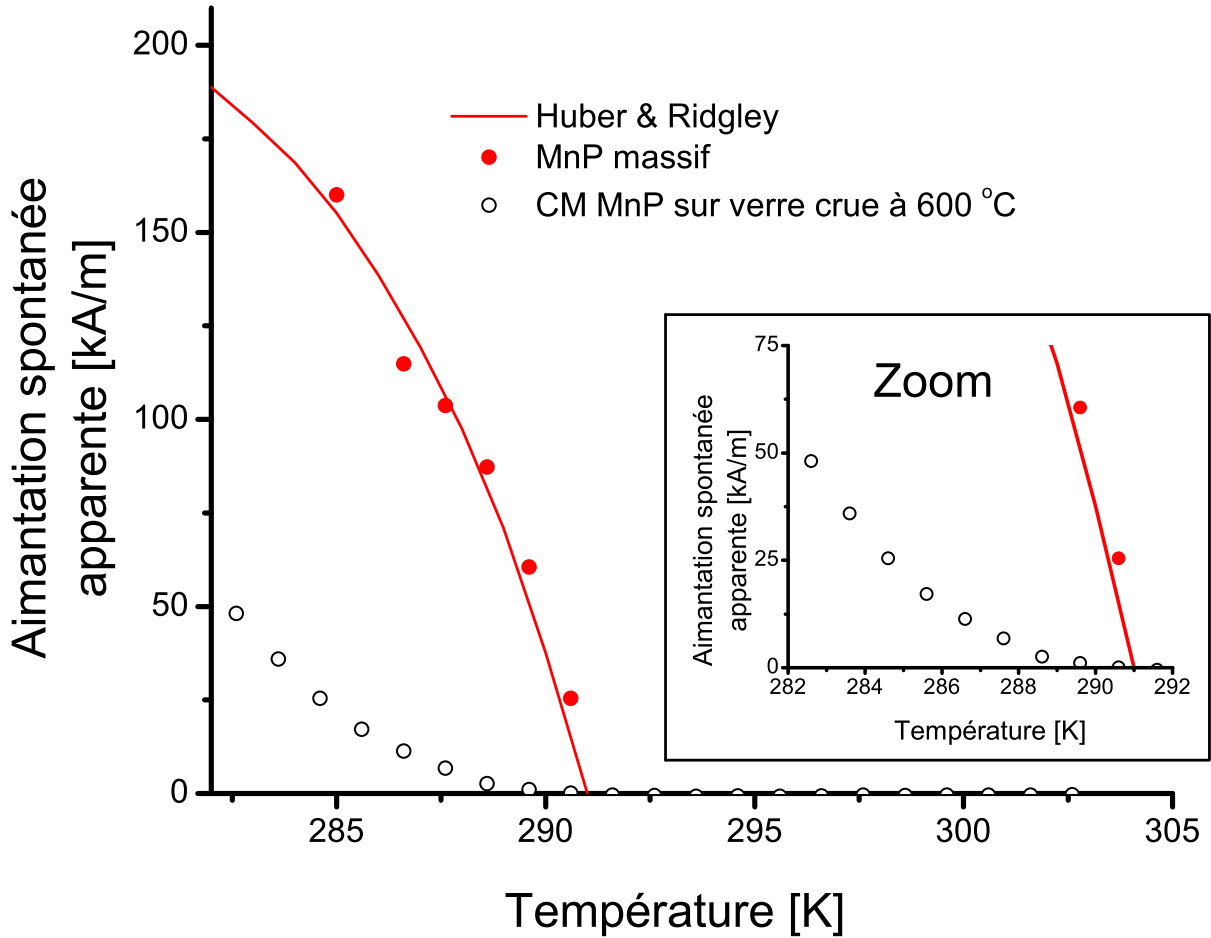


Figure 4.8 Dépendance en température de l'aimantation spontanée apparente  $M'_s$ , obtenue à partir de l'aimantation rémanente, de la couche mince de MnP sur verre (symboles vides) et de l'aimantation spontanée du MnP massif (ligne rouge et symboles pleins). Les symboles rouges proviennent de la détermination de l'aimantation spontanée du MnP massif à partir de la méthode de Smith.

massif. On peut aussi constater des écarts, parfois significatifs, entre les estimés de  $T_C$  par les différentes méthodes.

#### 4.2.1 Comportement à l'approche à la transition de phase

Bien que les graphiques d'aimantation spontanée apparente à champ nul en fonction de la température pour les différents échantillons ne permettent pas aisément de retourner une valeur précise de  $T_C$ , ils mettent clairement en évidence le comportement singulier des échantillons à l'approche à la transition de phase. Les figures 4.10 et 4.11 présentent ces com-

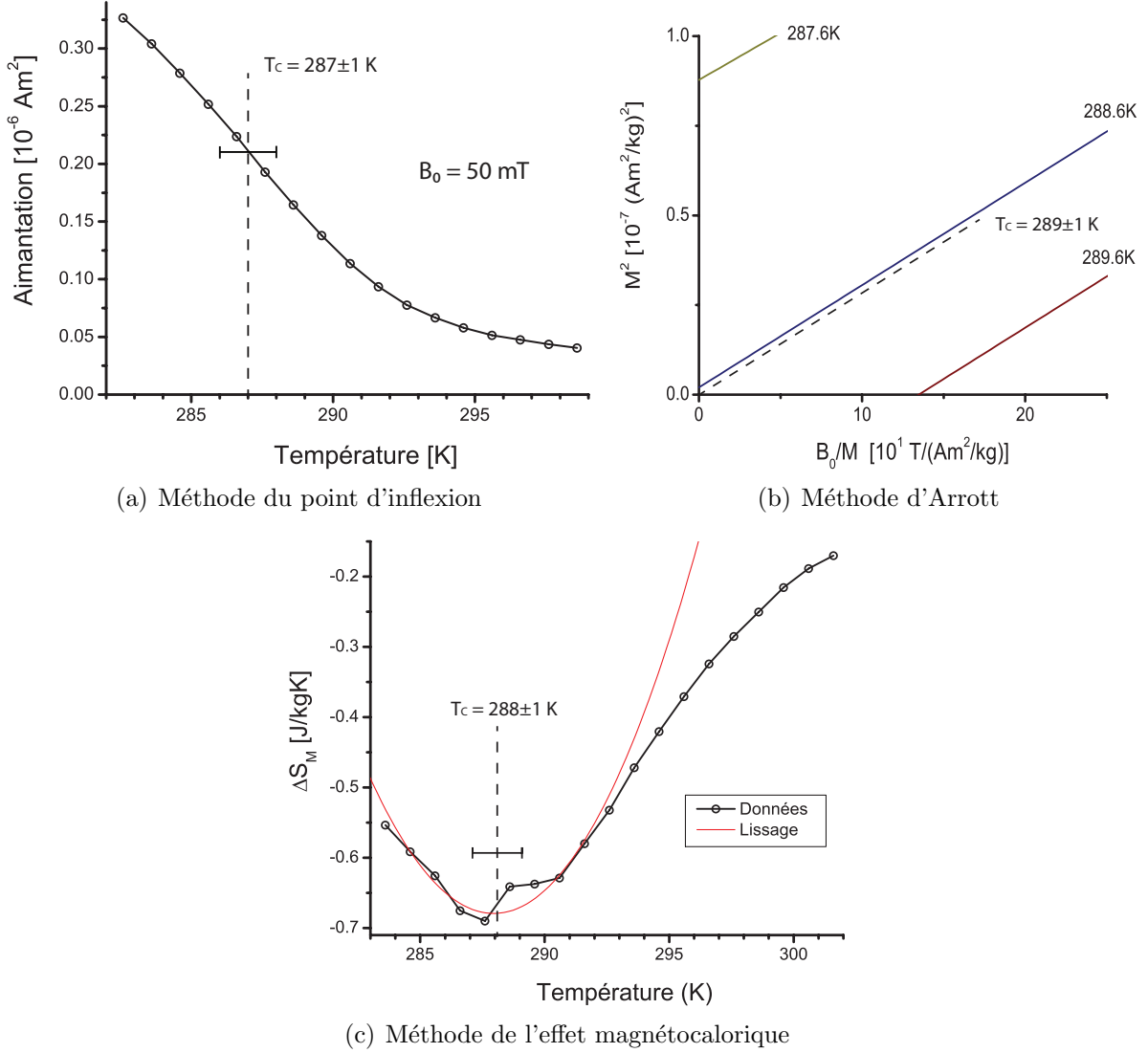


Figure 4.9 Détermination de la température de Curie du CM MnP sur verre crus à 600 °C par la méthode (a) du point d'inflexion ( $B_0 = 50$  mT), (b) d'Arrott (zoom sur l'origine des courbes extrapolées, les données sont hors-champ) et (c) de l'effet magnétocalorique ( $B_0 \text{ max} = 0.5$  T). Le lissage pour l'effet magnétocalorique est un polynôme quadratique près du minimum.

portement. La première illustre sur le même graphique une comparaison entre le GaP:MnP et le Ps:MnP, tandis que la seconde présente les résultats pour les couches minces de MnP déposées sur verre et sur GaP. Dans les deux cas, les valeurs pour le MnP massif sont aussi fournies.

Tout d'abord, à l'aide des figures 4.10 et 4.11, on peut voir que les aimantations spontanées ont un comportement plutôt asymptotique comparativement au MnP massif. La transition se fait graduellement sur une large gamme de température, d'où la difficulté de la déterminer avec précision. Cela peut d'abord être expliqué par l'effet superparamagnétique. En effet, la

Tableau 4.6 Température de Curie mesurée par différentes méthodes pour tous les échantillons

Échantillon	Inflexion	Smith	Arrott	$\Delta S_M$
MnP massif	$290 \pm 1$ K	$291 \pm 1$ K	$291 \pm 1$ K	$291 \pm 1$ K
GaP:MnP-600°C	$297 \pm 2$ K	—	$292 \pm 2$ K	$294 \pm 3$ K
GaP:MnP-650°C	$298 \pm 2$ K	—	$299 \pm 2$ K	$299 \pm 3$ K
GaP:MnP-700°C	$300 \pm 2$ K	—	$298 \pm 2$ K	$304 \pm 3$ K
Ps:MnP-100mW	$288 \pm 1$ K	—	$288 \pm 1$ K	$290 \pm 1$ K
Ps:MnP-160mW	$288 \pm 1$ K	—	$287 \pm 1$ K	$291 \pm 1$ K
Ps:MnP-175mW	$289 \pm 1$ K	—	$286 \pm 1$ K	$290 \pm 1$ K
Ps:MnP-200mW	$288 \pm 1$ K	—	$287 \pm 1$ K	$289 \pm 1$ K
Ps:MnP-massif-200mW	$287 \pm 1$ K	—	$284 \pm 1$ K	—
CM MnP sur GaP-550°C	$291 \pm 2$ K	—	$284 \pm 2$ K	$295 \pm 3$ K
CM MnP sur GaP-600°C	—	—	$289 \pm 2$ K	$291 \pm 3$ K
CM MnP sur GaP-650°C	$290 \pm 2$ K	—	$289 \pm 2$ K	$292 \pm 3$ K
CM MnP sur GaP-700°C	—	—	$297 \pm 2$ K	$296 \pm 3$ K
CM MnP sur verre	$287 \pm 1$ K	—	$289 \pm 1$ K	$288 \pm 1$ K

différence entre les symboles vides et la courbe du MnP massif provient entre autre de ce comportement dû aux nanoagrégats de petites tailles. Ceux-ci n'apportent aucune contribution à l'aimantation spontanée apparente puisque leurs aimantations sautent plusieurs fois entre les deux orientations d'équilibre pendant le temps d'une mesure expérimentale. Il est aussi plausible qu'il existe une distribution de  $T_C$  selon les nanoagrégats d'un même échantillon provenant soit de la taille ou de contraintes non-homogènes. Ceci aurait pour effet d'étirer la plage de température de la transition.

Il est intéressant de noter que l'aimantation spontanée apparente des échantillons sans GaP semble s'annuler plus rapidement. Cependant, en agrandissant l'échelle, comme il est montré à la figure 4.12 pour le Ps:MnP-175mW, on peut voir qu'elle descend aussi graduellement et monotoniquement après 291 K vers des valeurs très faibles, mais non-nulles.

On observe en fait des valeurs de l'aimantation rémanente non-nulles pour des températures au dessus des  $T_C$  déterminées précédemment. De plus, on peut voir clairement un comportement hystérétique pour une température de 300 K, soit une dizaine de degré au dessus de la température de Curie déterminée. Le léger décalage de la courbe d'aimantation vers le bas est probablement causé par l'emplacement non-central de la sonde détectant le champ magnétique. L'hystérésis est cependant très faible et l'aimantation rémanente est près du seuil de détection de l'appareil qui est de 1 nAm<sup>2</sup>. La présence de faibles signaux hystéré-

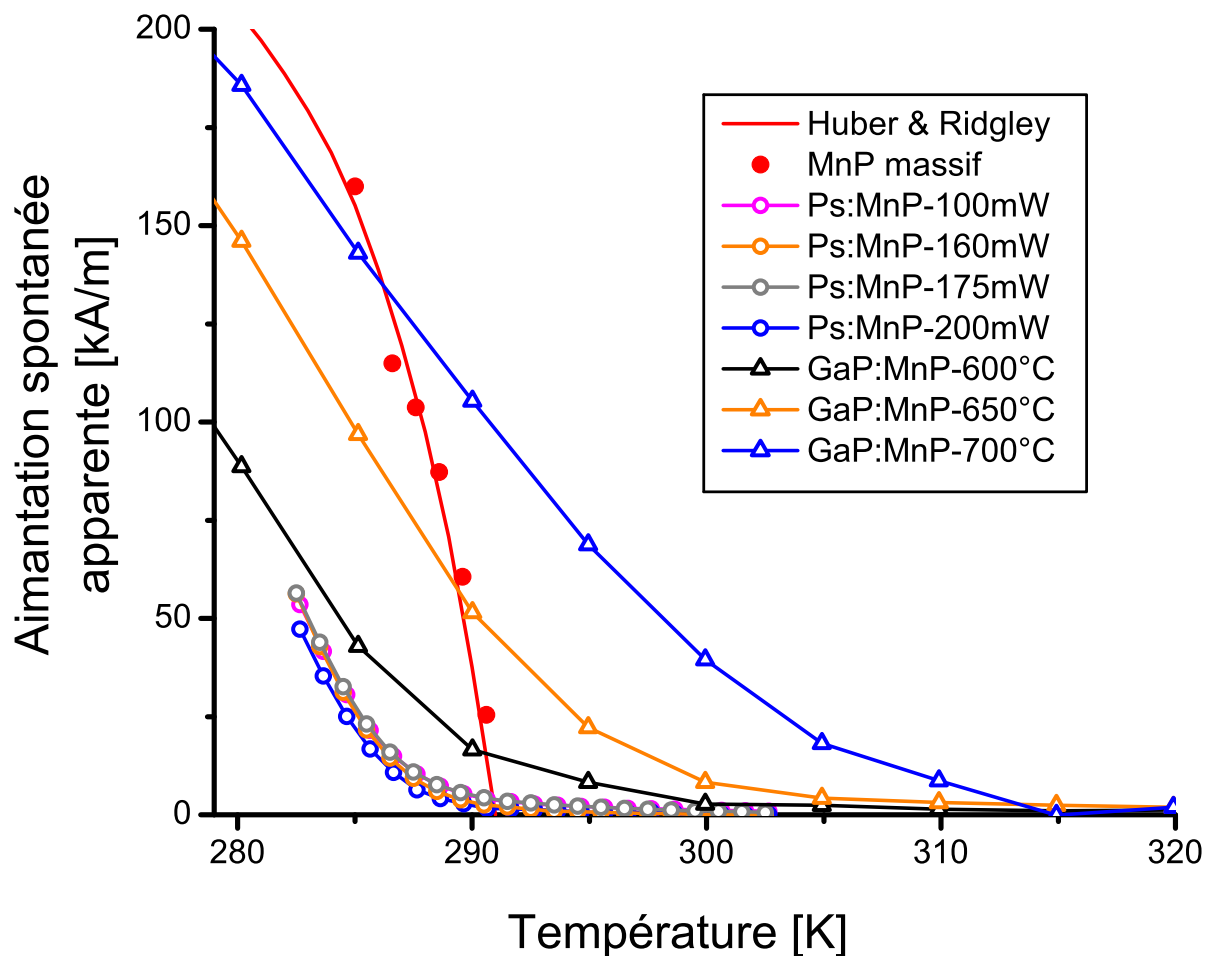


Figure 4.10 Comparaison des aimantations spontanées apparentes en fonction de la température pour les échantillons de type GaP:MnP et Ps:MnP. Les résultats pour les Ps:MnP sont illustrés par des cercles vides, les GaP:MnP par des triangles vides et le MnP massif par des cercles pleins. Les données pour les GaP:MnP proviennent de la réf. (Lacroix, 2010).

tiques due à des impuretés est parfois observée, en particulier provenant d'oxydes de fer étant relativement abondant dans l'air. Cependant, une quantité d'impureté de types oxyde de fer ne pourrait causer la descente dans l'aimantation spontanée apparente remarquée précédemment à cause des températures de Curie considérablement plus élevées, soit généralement plus que 860 K (Coey, 2010, p.376). De plus, le comportement observé est systématique alors que l'observation d'impuretés est accidentelle.

L'existence de courbes d'hystérésis, ou d'aimantations spontanées apparentes non-nulles au dessus des valeurs de  $T_C$  déterminées précédemment amène un point à considérer. Cela semble mettre en évidence le fait que les méthodes usuelles de détermination de  $T_C$  ne sont

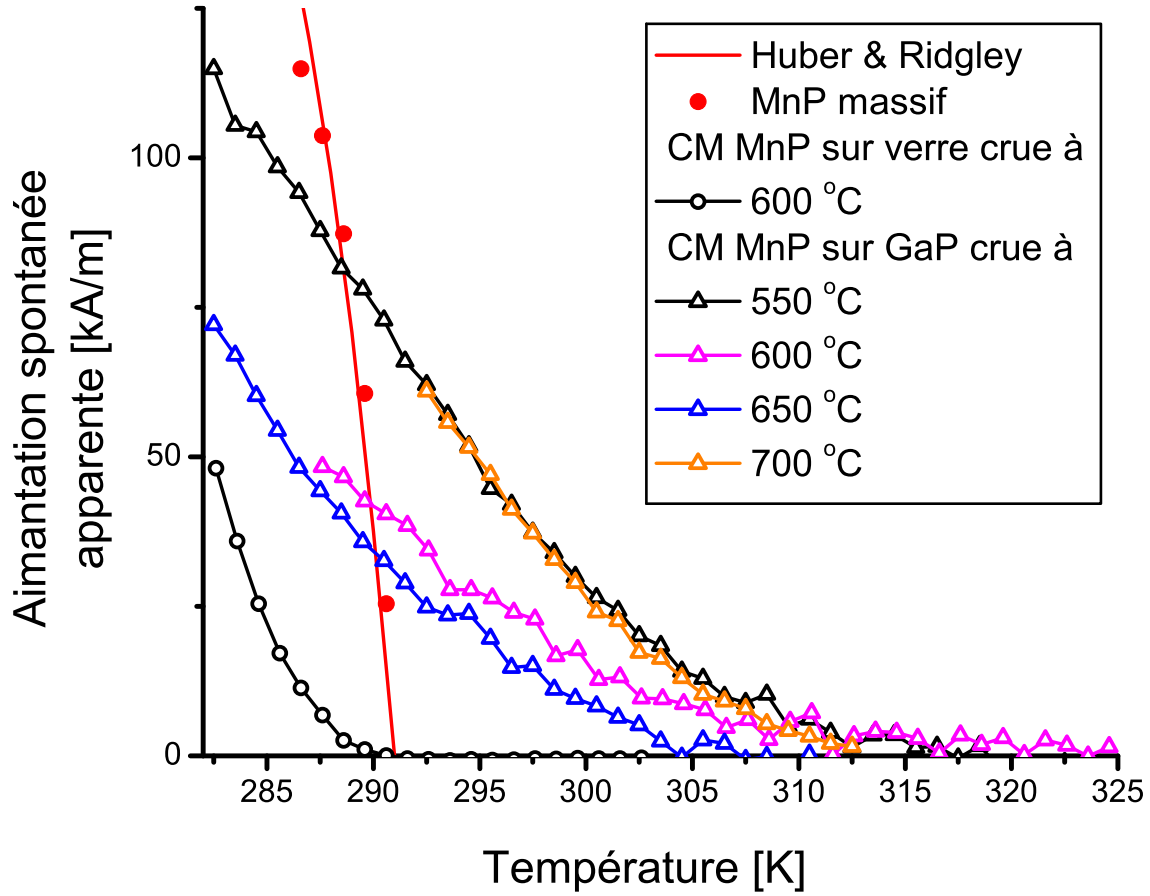


Figure 4.11 Comparaison des aimantations spontanées apparentes en fonction de la température pour les couches minces de MnP déposées sur du verre et sur du GaP. Les résultats pour la couche mince déposée sur verre sont illustrés par des cercles vides, sur GaP par des triangles vides et le MnP massif par des cercles pleins.

possiblement pas adaptées pour les structures à l'échelle nanoscopique. Néanmoins, il faut admettre l'existence d'une température de Curie plus élevée pour certaines familles d'échantillon ainsi qu'un comportement parfois différent selon les paramètres de fabrication.

En effet, les Ps:MnP semblent avoir un comportement semblable peu importe les puissances d'ablation. Cela peut s'expliquer par les forts écarts-types des distribution de tailles. Au contraire, les GaP:MnP ont un comportement significativement différent selon la température de croissance comme le montre la figure 4.10.  $T_C$  semble donc être corrélée à la température de croissance. Pour les couches minces déposées sur des substrat de GaP, cette corrélation n'est pas aussi évidente. Il est possible que cela provienne de l'effet de l'échelle qui considère un facteur 1/2 inexact dans le calcul de l'aimantation spontanée apparente.

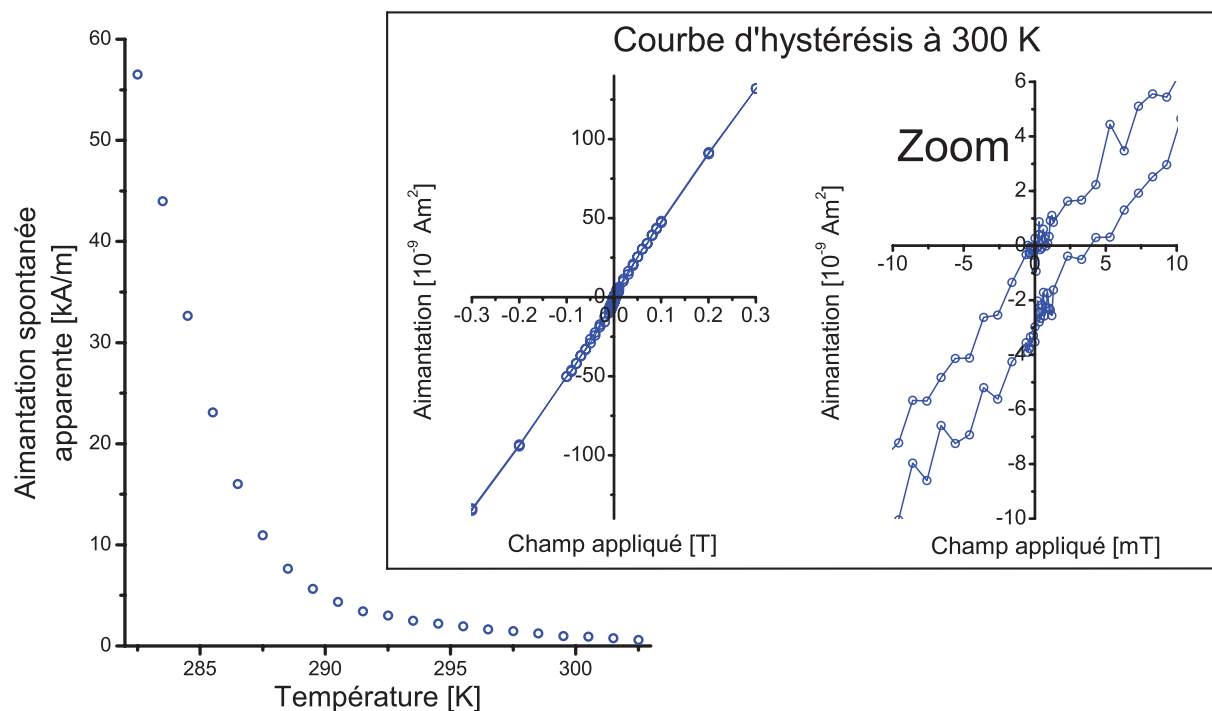


Figure 4.12 Aimantation spontanée apparente (gauche) et courbe d'aimantation à 300 K (milieu) du Ps:MnP-175mW. La courbe de droite est un agrandissement de l'aimantation pour montrer la partie hystérétique.

La transition semble plus graduelle en température pour les échantillons de GaP:MnP que pour les Ps:MnP. Sur la figure 4.10, le comportement pour le GaP:MnP-600°C se rapproche de celui des Ps:MnP, ce qui est en accord avec les résultats des températures de Curie déterminées précédemment. En effet, cet échantillon retourne des valeurs de  $T_C$  plus faibles que pour les autres GaP:MnP. De plus, les méthodes d'Arrott et de l'effet magnétocalorique lui attribuent des  $T_C$  de 292 et 294 K, ce qui n'est pas si loin de la température de Curie du massif et des Ps:MnP. Sa courbe de l'aimantation spontanée apparente est néanmoins clairement décalée de celles des Ps:MnP. Il semble donc que les GaP:MnP ont une approche différente à la transition de phase que les Ps:MnP, étant indiqué par une variation en température moins abrupte et par un décalage vers des températures plus élevées. Pour les couches minces, on peut remarquer un comportement très semblable au cas précédent. En effet, les échantillons dont le substrat est du GaP s'étalent plus en température et sont aussi décalés. Cela est en accord avec les températures de Curie légèrement plus élevées que pour l'échantillon sur verre. Cependant, les résultats pour  $T_C$  ne sont pas aussi élevés que pour les GaP:MnP, bien que le comportement est semblable. Il faut noter que les valeurs de l'aimantation spontanée sont plus faibles que pour les GaP:MnP. Le comportement des couches minces déposées est néanmoins clairement différent de celui de l'échantillon sur verre.



Les résultats précédents suggèrent que ce qui est mesuré est plutôt une température de Curie dite “apparente”. Il semble, par la transition graduelle, que le superparamagnétisme vient modifier les résultats. De plus, s’il existe une distribution de température de Curie selon les agrégats, qui pourrait s’expliquer selon l’hypothèse de différentes tailles et contraintes, cela aurait le même résultat. En effet, certains agrégats ne seraient plus ferromagnétiques tandis que d’autres le seraient encore pour une certaine température appliquée. Dans un tel cas, la transition serait plus graduelle comparativement à des agrégats ayant tous la même  $T_C$ .

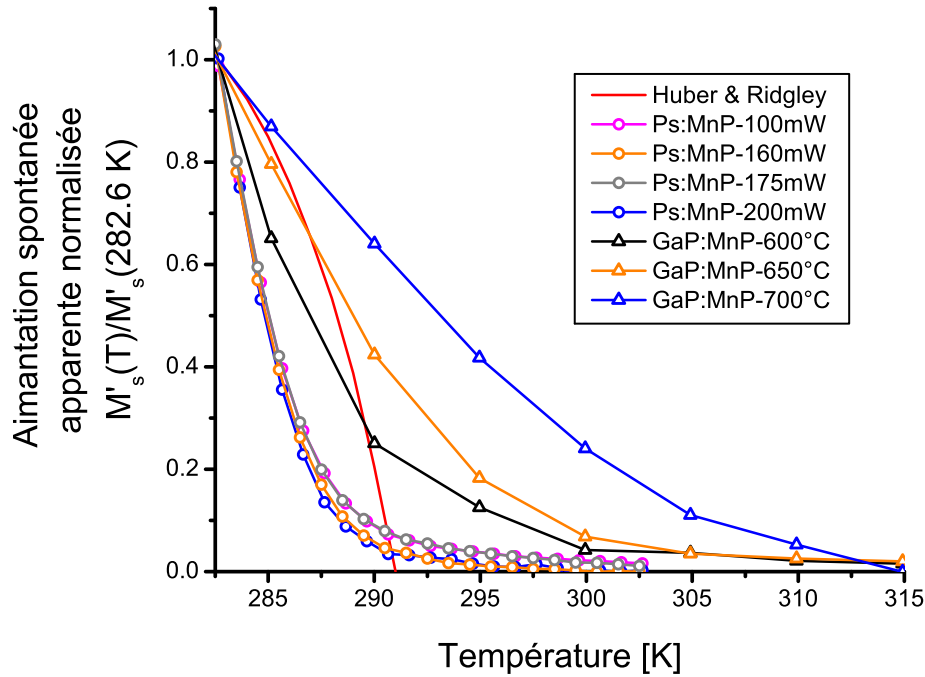


Figure 4.13 Aimantation spontanée apparente normalisée par la valeur à 282.6 K en fonction de la température pour les échantillons de type GaP:MnP et Ps:MnP. Les résultats pour les Ps:MnP sont illustrés par des cercles vides, les GaP:MnP par des triangles vides et le MnP massif (provenant de la réf. (Huber et Ridgley, 1964)) par une ligne rouge. Les données pour les GaP:MnP proviennent de la réf. (Lacroix, 2010).

Les figures 4.13 et 4.14 illustrent le caractère moins abrupte de la transition de phase pour les échantillons à base de GaP. En effet, en normalisant les aimantations spontanées apparentes avec des valeurs respectives à 282.6 K, on peut remarquer que les GaP:MnP et les couches minces déposées sur du GaP ont un comportement plus asymptotique. La température de 282.6 K a été choisie puisque  $M'_s$  est connue à ce point pour la plupart des échantillons. Les couches minces déposées sur du GaP à 600 et 700 °C ne sont pas présentes puisque leur aimantation spontanée apparente à 282.6 K n’a pas été mesurée.

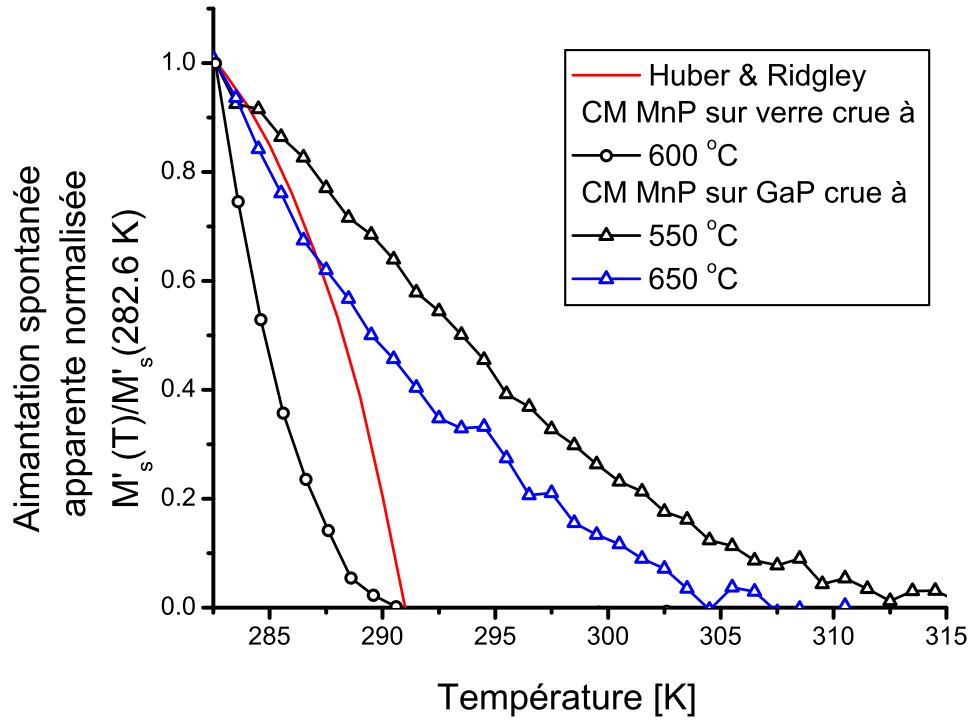


Figure 4.14 Aimantation spontanée apparente normalisée par la valeur à 282.6 K en fonction de la température pour les couches minces de MnP déposées sur du verre et sur du GaP. Les résultats pour la couche mince déposée sur verre sont illustrés par des cercles vides, sur GaP par des triangles vides et le MnP massif (provenant de la réf. (Huber et Ridgley, 1964)) par une ligne rouge.

#### 4.2.2 Effet de la taille

Le but premier de cette étude était de déterminer comment la température de la transition de phase ferromagnétique/paramagnétique est modifiée ou non par les effets de taille et des contraintes élastiques. En effet, il semble que la taille des nanoagrégats peut avoir un impact sur  $T_C$  comme le montre des calculs de structure électronique sur un système de GaAs:MnAs semblable au GaP:MnP (Moreno *et al.*, 2010). Les échantillons de type Ps:MnP constitue un bon système pour le vérifier. Puisque les contraintes dues à la matrice sont fort probablement réduites ou nulles, l'effet de la taille comparativement au massif peut être étudiée. De plus, les tailles moyennes ainsi que la largeur de la distribution sont ajustées avec la puissance d'ablation du laser femtoseconde.

Pour tous les échantillons de Ps:MnP, la température de Curie semble très légèrement inférieure à celle du MnP massif. Cette baisse est d'environ 1 à 2 K. Cette baisse semble être un peu plus importante pour le Ps:MnP-massif-200mW. En prenant en considération ces

facteurs, et principalement la possible absence des contraintes par la matrice, il semble donc que la réduction de la taille engendre une baisse de la température de Curie, estimé par les méthodes usuelles, comparativement au matériau massif. Il est cependant possible que cela soit un artéfact causé par d'autres mécanismes liés à la taille des nanoparticules comme par exemple le superparamagnétisme pouvant donner lieu à des températures de Curie apparentes inférieure à la valeur réelle. On ne peut pas non plus exclure la possibilité d'une distribution de  $T_C$  selon la taille des nanoagrégats par des effets de surface ou de corrélation.

Pour ce qui est de la différence de taille moyenne entre les échantillons de Ps:MnP, il ne semble pas y avoir de corrélation avec la température de Curie. En effet, avec le tableau 4.6 et la figure 4.4, il semble que  $T_C$  est la même pour chacun d'eux. Cela indique donc que la différence de température de Curie causée par la taille des nanoagrégats n'est pas significative pour des valeurs de diamètres moyens entre 27 et 37 nm dans le cas de ceux fabriqués à partir de l'ablation d'une couche mince de MnP sur du verre. Ce résultat n'est cependant pas très convainquant, puisque la distribution de taille est très large pour ces échantillons. Une distribution monodisperse ou s'y approchant serait nécessaire pour voir si la réduction de celle-ci influencerait les valeurs de  $T_C$ .

#### 4.2.3 Effet des contraintes

Une autre caractéristique des nanoagrégats de MnP dans le GaP:MnP pouvant affecter la température de Curie sont les contraintes possiblement induites par la matrice de GaP. En particulier, plusieurs études sur des systèmes de GaAs:MnAs accordent la hausse de  $T_C$  aux contraintes induites par la matrice (Adriano *et al.*, 2006; Iikawa *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2011). Deux types d'échantillon ont été choisis pour tenter de diminuer les contraintes induites par le GaP, soit une couche mince de MnP sur du verre et le Ps:MnP. De façon général, les systèmes à base de GaP, les couches minces ou les nanoagrégats, montrent des comportements de  $M'_s$  vs  $T$  décalés vers les hautes températures contrairement aux couches minces sur verre ou aux nanoagrégats dans du polystyrène. Cela semble être une indication claire de l'effet du GaP possiblement lié aux contraintes.

Évidemment, cette analyse prend en considération que le laser n'amène pas de contrainte résiduelle dans les nanoagrégats lors de l'ablation pour la fabrication des Ps:MnP. En effet, cela n'a pas été vérifié dû à la difficulté d'une telle mesure. Cela a été tenté par analyse XRD par la méthode de Williamson et Hall, considérant l'élargissement des pics selon l'ordre de la diffraction avec les contraintes (Williamson et Hall, 1953). Cependant, le peu de quantité de MnP comparé au volume du polystyrène ne permet pas une assez bonne résolution pour confirmer s'il y a ou non moins de contrainte dans le Ps:MnP que dans le GaP:MnP. Il est néanmoins raisonnable de le supposer et de croire que le changement de la température de

Curie entre les deux est due aux contraintes induites ou non par la matrice. En effet, les diamètres moyens sont assez semblables, malgré une distribution plus large pour les Ps:MnP. Une différence majeure entre les deux types réside donc dans les contraintes. Il pourrait aussi y avoir d'autres différences, comme par exemple la nature des surfaces, mais cela n'expliquerait pas a priori les écarts dans le comportement selon la température de croissance. Une autre indication que les contraintes sont plus élevées dans les échantillons à base de GaP est l'expansion thermique. En effet, le dépôt lors de la fabrication est épitaxial et se fait à haute température. Les coefficients d'expansion étant différents pour le MnP et le GaP, des contraintes, causées par la matrice de GaP, sont appliquées sur les nanoagrégats lors du refroidissement.

En comparant tout d'abord les deux types de couche mince de MnP, on remarque une certaine différence pour  $T_C$ . En effet, pour le substrat de GaP, certains échantillons semblent avoir une température de Curie légèrement plus élevée que le massif. Selon les différentes méthodes usuelles, la hausse n'est pas si marquée, sauf pour le CM MnP sur GaP-700°C. Comparativement, la couche sur substrat de verre a des valeurs de  $T_C$  semblables au massif ou inférieures. Il semble donc qu'une couche mince de MnP sur substrat de verre a une température de Curie plus faible que sur un substrat de GaP.

La différence majeure entre les deux types d'échantillon provient principalement de la cohérence entre les grains et le substrat dans le cas du GaP, introduisant très probablement des contraintes dans l'échantillon et modifiant les distances interatomiques dans le MnP. D'après les images SEM et TEM, les deux couches minces ont quelques différences, provenant principalement du fait que sur un substrat de verre, des micro/nanofils sont présents. Bien que cela n'a pas été démontré sans ambiguïté, il y a beaucoup de nanoagrégats dont les dimensions sont comparables à ceux sur le substrat de GaP. La légère différence de la température de Curie proviendrait alors avec haute probabilité des contraintes dans la couche causées par le substrat.

Le deuxième cas menant à la supposition que les contraintes augmentent la température de Curie est la comparaison entre les échantillons de GaP:MnP et de Ps:MnP. Comme il a été supposé précédemment, la matrice de polystyrène contenant les nanoparticules de MnP ne devrait pas induire autant de contrainte que la matrice de GaP puisque cette dernière force une certaine cohérence du réseau cristallin qui n'est pas nécessairement compatible avec le MnP. Les échantillons de type GaP:MnP ont des températures de Curie significativement plus élevées que le massif de plusieurs degrés selon toutes les méthodes de détermination. Elles varient aussi entre les échantillons de différentes températures de croissance. Ces différences peuvent provenir soit du diamètre moyen différent ou bien des contraintes plus ou moins grandes. Pour le Ps:MnP, on obtient des valeurs de  $T_C$  légèrement plus faibles que pour le

MnP massif et donc que pour le GaP:MnP. Cela serait donc aussi un indice que la température de Curie est augmentée par les contraintes induites par la matrice.

#### 4.2.4 Note sur l'effet magnétocalorique

Bien que cet aspect n'était utilisé dans ce travail que pour la détermination de la température de Curie, il apporte une certaine compréhension supplémentaire de la transition de phase. En effet, plus cette dernière varie abruptement, plus les valeurs de  $\Delta S_M$  seront élevées selon l'équation 3.31. Les figures 4.1(d), 4.3(c) et 4.5(c) présentent l'amplitude du phénomène. On peut remarquer que l'effet magnétocalorique est beaucoup plus important dans le cas du MnP massif, ce qui indique une transition plus abrupte comparativement au GaP:MnP et au Ps:MnP.

Ceci provient de tous les phénomènes responsables de l'affaissement de la transition. Le superparamagnétisme en est la cause la plus probable comme il a été vu auparavant. La distribution de taille des nanoagrégats influence probablement aussi l'effet magnétocalorique, puisque si la température de Curie du matériel dépend des dimensions des particules de MnP, cela a pour effet d'affaïsser la courbe d'aimantation spontanée en fonction de la température. Les contraintes dans le MnP sont possiblement dépendant de la taille des nanoagrégats. Dans ce cas, la distribution affaïsserait cette courbe encore plus. L'amplitude de l'effet magnétocalorique est donc aussi un certain indicateur indirect du caractère abrupte ou non de la transition de phase entre les états ferromagnétique et paramagnétique dans les structures constituées de MnP. Le tableau 4.7 fournit les valeurs maximales de  $\Delta S_M$  pour les différents échantillons à titre indicatif.

Tableau 4.7 Valeur absolue maximale de la différence d'entropie magnétique pour un champ appliqué maximal de 0.5 T

Échantillon	$ \Delta S_M $ maximale (J/kgK)
MnP massif	1.05
GaP:MnP-600°C	0.11
GaP:MnP-650°C	0.17
GaP:MnP-700°C	0.33
Ps:MnP-100mW	0.61
Ps:MnP-160mW	0.68
Ps:MnP-175mW	0.59
Ps:MnP-200mW	0.60
Ps:MnP-massif-200mW	—
CM MnP sur GaP-550°C	0.41
CM MnP sur GaP-600°C	0.42
CM MnP sur GaP-650°C	0.44
CM MnP sur GaP-700°C	0.42
CM MnP sur verre	0.69

## CHAPITRE 5

### CONCLUSION

#### 5.1 Synthèse des résultats

L'objectif premier de cette étude était d'analyser la cause du comportement critique atypique et de la hausse de la température de Curie des échantillons de nanoagrégats magnétiques de MnP imbriqués dans une matrice semiconductrice de GaP par rapport au MnP massif. Pour cela, il était important de quantifier ce phénomène plus précisément que ce qui avait été fait auparavant et d'identifier les facteurs responsables pour ce comportement atypique. Pour expliquer ce comportement, deux expériences ont été faites, soit la modification d'une façon qualitative des contraintes dues à la matrice ainsi que l'ajustement de la taille des nanoagrégats.

Différents échantillons ont donc été produits afin d'explorer ces hypothèses. Les échantillons de GaP:MnP et les couches minces de MnP sur substrat de GaP existaient préalablement. Afin de modifier les contraintes, deux types d'échantillon semblables aux précédents ont été développés. Le premier était la couche mince de MnP sur substrat de verre. Celle-ci a été déposée par MOCVD avec une température de croissance de 600°C. Le deuxième était le Ps:MnP, soit des nanoagrégats magnétiques de MnP encastrés dans une matrice de polystyrène. Le Ps:MnP a été fabriqué à partir de l'ablation par laser femtoseconde en solution d'acétone d'une couche mince de MnP sur verre. Les nanoparticules en suspension ont alors été concentrées par évaporation avant l'ajout d'une solution de toluène et de polystyrène. Une agitation supersonique a permis de réduire l'agrégation avant une dernière évaporation totale des solvants pour former l'échantillon final. La puissance d'ablation du laser a permis de varier la distribution de taille des nanoagrégats, ce qui était nécessaire pour l'étude des dimensions sur la température de Curie. Afin de pouvoir comparer les résultats avec le matériau massif de référence, des monocristaux de MnP ont été empruntés à un groupe de recherche de l'Université Carnegie Mellon.

Les échantillons produits ont subi des caractérisations chimique et structurale afin d'être certain de leurs compositions. Celles-ci ont été faites d'abord par XRD, afin de confirmer que le manganèse et le phosphore formaient bien du MnP et non une autre forme, comme par exemple du  $\text{Mn}_2\text{P}$ , et qu'il n'y avait pas présence d'oxydation. Ceci a pu être fait pour les couches minces de MnP sur verre, mais pas pour le Ps:MnP puisque le volume de polystyrène était important par rapport au MnP, ce qui diffusait trop les rayons-X. Ensuite, des gouttes de

nanoparticules de MnP en suspension dans de l'acétone après l'ablation ont servi d'échantillon pour les caractérisations par SEM et TEM. Celles-ci ont révélé les distributions de taille et la cristallinité des nanoagrégats. Lors des mesures TEM, des spectres EDS et des clichés de diffraction ont confirmé que les nanoagrégats étaient alors encore purs.

La caractérisation magnétique a été exécutée à l'aide d'un VSM. Grâce à cet instrument, il a été possible de mesurer l'aimantation dans la région critique et d'analyser les résultats par plusieurs méthodes afin d'élucider le comportement de  $T_C$  des échantillons. La première méthode pour trouver la température de Curie se basait sur le point d'inflexion de la courbe de l'aimantation en fonction de la température pour un champ fixe de 50 mT. L'analyse de l'aimantation spontanée en fonction de la température a aussi permise de trouver  $T_C$ . Lorsque celle-ci tombe à zéro, l'échantillon est alors à la température de Curie. Pour le matériau massif, la méthode de Smith a été utilisée afin de déterminer l'aimantation spontanée  $M_s$ . Celle-ci permet de déterminer l'aimantation spontanée à partir de l'endroit dans la courbe d'aimantation où celle-ci quitte la droite de désaimantation causée par la structure en domaine du matériau. Puisque les autres échantillons étaient plutôt des monodomains, l'aimantation spontanée dite apparente a été calculée à partir de l'aimantation rémanente. Une autre méthode de détermination de  $T_C$  était celle d'Arrott. Celle-ci analyse le comportement de l'aimantation élevée au cube en fonction du champ appliqué pour une température fixe. L'isotherme donnant alors une droite passant par l'origine est considéré comme étant la température de Curie. La dernière méthode utilisait l'effet magnétocalorique faisant correspondre la transition de phase à la variation maximale d'entropie de l'échantillon selon la température.

Grâce à ces méthodes, trois points majeurs ressortent des résultats:

1. Premièrement, la transition de tous les échantillons, sauf pour le MnP massif, est asymptotique, c'est-à-dire qu'elle n'est plus aussi abrupte. Cette observation suggère une distribution de la température de Curie, soit réelle ou apparente. Cela peut provenir de plusieurs effets reliés à la taille réduite des nanoagrégats. Le superparamagnétisme produit une certaine température de Curie apparente puisque l'aimantation spontanée d'une population de particules, sous un certain volume critique lié à la température, n'est pas détectée par le magnétomètre. Il se peut aussi que cela soit dû à une distribution de température de Curie réelle étant fonction de la taille. Il pourrait suffire que  $T_C$  dépende de la taille ou bien des contraintes si elles sont inhomogènes selon la distribution des dimensions pour produire cet effet.
2. Deuxièmement, le changement de la température de Curie ainsi qu'un décalage de l'aimantation spontanée apparente vers les plus hautes températures pour les échantillons de type GaP:MnP et les couches minces de MnP sur substrat de GaP ont été obser-



vés. Pour les échantillons de type Ps:MnP et la couche mince de MnP sur substrat de verre, de dimension comparable à ceux à base de GaP, la température de Curie semble légèrement inférieure à celle du massif. Suivant l'hypothèse raisonnable selon laquelle les contraintes induites par la matrice de polystyrène ou par le substrat de verre sont négligeables vis-à-vis de celles dans les échantillons à base de GaP, la température de Curie serait alors augmentée par celles-ci. Le comportement de  $T_C$  n'a cependant pas pu être déterminé en fonction de la variation de la taille des nanoagrégats pour différentes valeurs, probablement à cause de la distribution de taille trop large ou bien de la différence trop étroite entre les valeurs des diamètres moyens.

3. Pour ce qui est de l'aimantation spontanée apparente non-nulle au dessus de  $T_C$  déterminée par les méthodes usuelles, elle semble indiquer que celles-ci ne sont plus adéquates pour les matériaux nanostructurés. Ce comportement à l'approche à la transition de phase jette donc un regard critique qui remet en cause la pertinence des méthodes expérimentales largement utilisées devant possiblement être adaptées pour de tels échantillons.

## 5.2 Travaux futurs

Suite à cette étude, plusieurs autres questions restent à élucider. En effet, un meilleur contrôle sur la distribution de taille ainsi qu'une plus large plage de dimension est nécessaire pour bien évaluer l'impact de l'effet de la taille sur le comportement de  $T_C$ . Il serait préférable de pouvoir ajuster la taille moyenne, réduire l'écart-type et pouvoir modifier la forme des agrégats pour tous les types d'échantillons.

L'existence des contraintes élastiques dans les structures reste une hypothèse raisonnable, mais ces contraintes doivent être mesurées et quantifiées avant d'établir la corrélation entre contrainte et hausse de  $T_C$ . Afin d'évaluer qualitativement celles-ci, des mesures FMR permettraient de déterminer si les constantes d'anisotropie des nanoagrégats dans le Ps:MnP sont semblables au GaP:MnP ou plutôt au MnP massif.

Finalement, l'analyse du comportement critique devra être généralisée pour inclure le superparamagnétisme. Des méthodes novatrices de détermination de la température de Curie pour des échantillons nanostructurés devront aussi être explorées afin d'adapter ou de remplacer les plus usuelles.

## RÉFÉRENCES

- ADRIANO, C., GILES, C., COUTO, O. D. D., BRASIL, M. J. S. P., IIKAWA, F. et DAWERITZ, L. (2006). Strain redistribution at the phase transition of MnAs/GaAs(001) films. *Applied Physics Letters*, 88, 151906.
- AHARONI, A. (1984). Amorphicity, heterogeneity, and the Arrott plots. *Journal of Applied Physics*, 56, 3479.
- ARROTT, A. (1957). Criterion for Ferromagnetism from Observations of Magnetic Isotherms. *Physical Review*, 108, 1394–1396.
- ARROTT, A. et NOAKES, J. (1967). Approximate Equation of State For Nickel Near its Critical Temperature. *Physical Review Letters*, 19, 786–789.
- BECERRA, C. (2000). Evidence for a new magnetic phase in MnP at very low fields. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12, 5889–5895.
- BOOTH, R. A. et MAJETICH, S. A. (2009). Crystallographic orientation and the magnetocaloric effect in MnP. *Journal of Applied Physics*, 105, 07A926.
- CARIGNAN, L.-P., COCHRANE, R. W. et MÉNARD, D. (2008). Design of a compensated signal rod for low magnetic moment sample measurements with a vibrating sample magnetometer. *The Review of scientific instruments*, 79, 035107.
- COEY, J. M. D. (2010). *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press.
- CULLITY, B. D. et GRAHAM, C. D. (2008). *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley-IEEE Press.
- DE BOECK, J. (1996). Nanometer-scale magnetic MnAs particles in GaAs grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 377, 707.
- FIORILLO, F. (2005). *Characterization and Measurement of Magnetic Materials (Electromagnetism)*. Academic Press.
- HUBER, E. E. (1956). Magnetic Properties of a Single Crystal of Manganese Phosphide. *American Documentation*.
- HUBER, E. E. et RIDGLEY, D. (1964). Magnetic Properties of a Single Crystal of Manganese Phosphide. *Physical Review*, 135, A1033–A1040.
- IIKAWA, F., BRASIL, M., ADRIANO, C., COUTO, O., GILES, C., SANTOS, P., DAWERITZ, L., RUNGGER, I. et SANVITO, S. (2005). Lattice Distortion Effects on the Magnetostructural Phase Transition of MnAs. *Physical Review Letters*, 95, 1–4.

- IHKAWA, F., BRASIL, M. J. S. P., COUTO, O. D. D., ADRIANO, C., GILES, C. et DAWERITZ, L. (2004). Effect of MnAs/GaAs(001) film accommodations on the phase-transition temperature. *Applied Physics Letters*, 85, 2250.
- IWATA, N. (1969). Magnetic properties of MnP. *Journal of Science of the Hiroshima University, Series A (Physics and Chemistry)*, 33, 1–21.
- LACROIX, C. (2010). *Propriétés magnétiques de nanoagrégats ferromagnétiques encastrés dans une épil couche semi-conductrice*. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal.
- LACROIX, C., LAMBERT-MILOT, S., DESJARDINS, P., MASUT, R. A. et MENARD, D. (2008). Magnetic anisotropy in GaP(001) epilayers containing MnP nanoclusters observed by angle dependent ferromagnetic resonance measurements. *Journal of Applied Physics*, 103, 07D531.
- LACROIX, C., LAMBERT-MILOT, S., DESJARDINS, P., MASUT, R. A. et MENARD, D. (2009). Adjusting the magnetic properties of semiconductor epilayers by the crystallographic orientation of embedded highly anisotropic magnetic nanoclusters. *Journal of Applied Physics*, 105, 07C119.
- LAMBERT-MILOT, S. (2011). *Synthèse et caractérisation structurale d'épil couches semi-conductrices granulaires: le cas de nanoagrégats de MnP encastrés dans une matrice de phosphore de gallium*. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal.
- LAMBERT-MILOT, S., LACROIX, C., MENARD, D., MASUT, R. A., DESJARDINS, P., GARCIA-HERNANDEZ, M. et DE ANDRES, A. (2008). Metal-organic vapor phase epitaxy of crystallographically oriented MnP magnetic nanoclusters embedded in GaP(001). *Journal of Applied Physics*, 104, 083501.
- LIU, H., MIAO, X., WANG, P., YANG, M., BU, W., LI, D. et DU, Y. (2009). More accurate calculations of the magnetic entropy changes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 3221–3224.
- MORENO, M., CERDÁ, J., PLOOG, K. et HORN, K. (2010). Enhanced electron correlations, local moments, and Curie temperature in strained MnAs nanocrystals embedded in GaAs. *Physical Review B*, 82, 1–11.
- NOVÁK, V., OLEJNÍK, K., WUNDERLICH, J., CUKR, M., VÝBORNÝ, K., RUSHFORTH, A., EDMONDS, K., CAMPION, R., GALLAGHER, B., SINOVA, J. et JUNGWIRTH, T. (2008). Curie Point Singularity in the Temperature Derivative of Resistivity in (Ga,Mn)As. *Physical Review Letters*, 101.
- OKABAYASHI, J., TANAKA, K., HASHIMOTO, M., FUJIMORI, A., ONO, K., OKUSAWA, M. et KOMATSUBARA, T. (2004). Ferromagnetic transition in MnP studied by high-resolution photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 69, 1–4.

- SCHMIDT, N. (2008). Rapport de stage. Rapport technique, École Polytechnique de Montréal.
- SMITH, D. O. (1956). Magnetization of a Magnetite Single Crystal Near the Curie Point. *Physical Review*, 102, 959–963.
- SUZUKI, M. et KOMATSUBARA, T. (1982). Ultrasonic attenuation study on the critical dynamics of MnP near the Curie temperature. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 15, 4559–4571.
- TERUI, H., KOMATSUBARA, T. et HIRAHARA, E. (1975). Critical Magnetization near the Curie Temperature in Manganese Phosphide. *Journal of the Physical Society of Japan*, 38, 383–390.
- WILLIAMSON, G. et HALL, W. (1953). X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1, 22–31.
- XU, P., LU, J., CHEN, L., YAN, S., MENG, H., PAN, G. et ZHAO, J. (2011). Strain induced high ferromagnetic transition temperature of MnAs epilayer grown on GaAs (110). *Nanoscale Research Letters*, 6, 125.
- ZIEBA, A., SLOTA, M. et KUCHARCZYK, M. (2000). Modulated phases, magnetic phase diagrams, and the Lifshitz point in MnP from the mean field theory. *Physical Review B*, 61, 3435–3449.

## ANNEXE A

### Justification de la méthode du point d'inflexion

Pour justifier la méthode du point d'inflexion, on débute avec l'équation 3.26 expliquée à la section 3.3.3 et provenant de la référence (Arrott, 1957):

$$\left(\frac{H}{M}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = \frac{(T - T_C)}{T_1} + \left(\frac{M}{M_1}\right)^{\frac{1}{\beta}}. \quad (3.26)$$

Pour alléger la notation, on pose

$$\frac{M}{M_1} \equiv \sigma, \quad \frac{H}{M} = \frac{\frac{H}{M_1}}{\frac{M}{M_1}} \equiv \frac{h}{\sigma}, \quad \frac{T}{T_1} \equiv t \quad \text{et} \quad t - t_C \equiv \epsilon, \quad (A.1)$$

ce qui donne en insérant dans l'équation 3.26:

$$\left(\frac{h}{\sigma}\right)^a = \epsilon + \sigma^b, \quad (A.2)$$

où  $a = \frac{1}{\gamma}$  et  $b = \frac{1}{\beta}$ . Le point d'inflexion se trouve au maximum de la pente de la courbe d'aimantation pour un certain champ appliqué en fonction de la température. Cela veut dire que le point d'inflexion est située à la température pour laquelle la seconde dérivée de la courbe d'aimantation s'annule. En dérivant l'équation A.2 selon  $t$  on obtient

$$1 + a \left(\frac{h}{\sigma}\right)^a \frac{\sigma'}{\sigma} + b \sigma^b \frac{\sigma'}{\sigma} = 0. \quad (A.3)$$

Afin d'éliminer  $(h/\sigma)^a$ , on insère l'équation A.2 dans A.3, ce qui donne

$$\sigma + \underbrace{[a\epsilon + (a+b)\sigma^b]}_C \sigma' = 0. \quad (A.4)$$

Pour trouver  $\sigma''$ , on dérive une seconde fois l'équation précédente

$$\sigma' + C' \sigma' + C \sigma'' = 0 \quad \Rightarrow \quad \sigma'' = \frac{\sigma' [1 + C']}{-C}. \quad (A.5)$$

Dans laquelle on peut insérer, par l'équation A.4,  $C = -\sigma/\sigma'$  résultant en

$$\sigma'' = \frac{(\sigma')^2}{\sigma} [1 + C']. \quad (A.6)$$

C'est cette équation, proportionnelle à la dérivée seconde de l'aimantation  $M$  en fonction de  $T$ , qui devra s'annuler au point d'inflexion. Pour cela, il faut calculer la valeur de  $C'$ . Sachant que

$$C = a\epsilon + (a + b) \sigma^b \quad (\text{A.7})$$

alors

$$C' = a + (a + b) b \sigma^b \frac{\sigma'}{\sigma}. \quad (\text{A.8})$$

En introduisant encore  $C = -\sigma/\sigma'$  dans l'équation précédente, on obtient

$$C' = a - \frac{b(a + b) \sigma^b}{[a\epsilon + (a + b) \sigma^b]}, \quad (\text{A.9})$$

qu'on vient insérer dans l'équation A.6 résultant en

$$\sigma'' = \frac{(\sigma')^2}{\sigma} \left[ 1 + a - b \frac{(a + b) \sigma^b}{a\epsilon + (a + b) \sigma^b} \right]. \quad (\text{A.10})$$

À la température de Curie  $T_C$ ,  $\epsilon = 0$  puisque  $t = t_C$ .

$$\sigma''|_{\epsilon=0} = [1 + a - b] \frac{(\sigma')^2}{\sigma} \Big|_{\epsilon=0}. \quad (\text{A.11})$$

Puisque  $\frac{(\sigma')^2}{\sigma} \Big|_{\epsilon=0}$  n'est pas nulle, car la dérivée est maximale et que  $\sigma$  n'est pas infini, la dérivée seconde de l'aimantation en fonction de la température est nulle à la température de Curie ( $\epsilon = 0$ ) si

$$1 + a - b = 0 \quad \Rightarrow \quad 1 = b - a \quad \Rightarrow \quad 1 = \frac{1}{\beta} - \frac{1}{\gamma}. \quad (\text{A.12})$$

Il est à noter que cette condition est remplie dans une théorie de champ moyen où  $\gamma = 1$  et  $\beta = 1/2$ , justifiant ainsi la méthode du point d'inflexion puisque  $\sigma'' = 0$  à  $T_C$ .

De façon plus générale, la dérivée seconde dans A.10 s'annule lorsque

$$\epsilon = \left( \frac{b(a + b) - \left(\frac{1+a}{b}\right)(a + b)}{a(1 + a)} \right) \sigma^b. \quad (\text{A.13})$$

Puisque  $\epsilon$  est fonction de  $\sigma$  et donc de  $M(H, T)$ , il faut résoudre une équation transcendante afin de déterminer exactement à quelle température correspond le point d'inflexion. Dans le cas d'une théorie de champ moyen, la condition A.12 est respectée et le point d'inflexion est exactement à  $T_C$ .